

ISSN 0375



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII

ВЫП. 2(78)

Июнь 1985

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII

ВЫП. 2(78)

Июнь 1985

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

М.М. Карельсон

И.А. Коппель

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\max$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском, поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (напри-

мер, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behaviour", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. - soedin.", после 1975 г. -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.127 : 547.256.2 + 631.6

ВЫЧИСЛЕНИЕ КИНЕТИКО-РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПРИ-  
СОЕДИНЕНИЯ ТРИФЕНИЛАЛЮМИНИЯ К БЕНЗОФЕНОНУ

Н.В. Пальм, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория хими-  
ческой кинетики и катализа, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 июня 1985 г.

Решена обратная кинетическая задача для ранее изученной реакции присоединения трифенилалюминия к бензофенону в бензоле при 25°C с использованием метода нелинейных наименьших квадратов.

В одну задачу объединено 12 независимых кинетических кривых (85 строк данных) с различными исходными концентрациями реагентов.

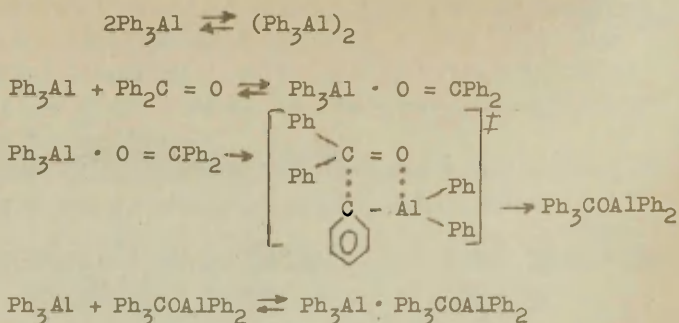
Найдены значения константы скорости и константы равновесия, характеризующие механизм реакции.

Введение

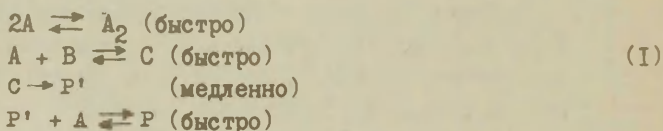
Ранее нами была изучена<sup>I</sup> кинетика реакции присоединения трифенилалюминия к бензофенону в среде бензола при соотношении реагентов 1:1 или избытке бензофенона (до 1:3,6) при 25°C. При избытке трифенилалюминия реакция предположительно имеет другой механизм<sup>1, 2</sup>.

Для названных соотношений реагентов был предложен сле-

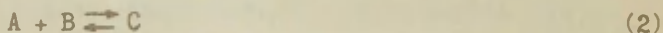
дующий механизм реакции<sup>1, 2</sup>:



Если ввести обозначения: А -- трифенилалюминий, В -- бензофенон, С -- донорно-акцепторный комплекс трифенилалюминия с бензофеноном, Р' -- продукт перегруппировки комплекса, Р -- комплекс продукта с трифенилалюминием, получается следующая схема реакции:



Равновесие мономер-димер устанавливается быстро<sup>2</sup>. Равновесие образования комплекса



также устанавливается практически мгновенно и сильно смещено вправо<sup>3</sup>. Из последнего, с учетом того, что бензофенон находится в избытке, следует практическое отсутствие в реакционной смеси свободного трифенилалюминия:  $[\text{A}] \gg [\text{A}]_0$  (  $[\text{A}]_0$  -- исходная концентрация трифенилалюминия ).

Следовательно, схема (I) механизма реакции упрощается:





Наблюдение за кинетикой реакции вели двумя методами<sup>I</sup>: путем прямого спектрофотометрического наблюдения за изменением концентрации комплекса С и методом взятия проб, в которых после остановки реакции путем разложения их этанолом спектрофотометрически определяли концентрацию бензофенона  $[X]$ . Последняя величина равна суммарной концентрации в реакционной смеси бензофенона и комплекса С, дающего при разложении бензофенон:  $[X] = [B] + [C]$ .

Показано<sup>I</sup>, что равновесие



сдвинуто вправо. Это подтверждается тем, что его можно в первом приближении считать полностью сдвинутым вправо при близких исходных концентрациях реагентов. В этих условиях реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка, причем соответствующая константа скорости  $k_c = (1,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , найденная при наблюдении за исчезновением комплекса С, оказалась приблизительно равной удвоенному значению константы  $k_x (2k_x = 0,74 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , полученной при наблюдении за изменением  $[X]$ , что соответствует такой упрощенной схеме реакции.

При обработке данных экспериментов, проведенных при избытке бензофенона, возникает необходимость учета равновесия (4).

Была сделана<sup>I</sup> попытка одновременного определения константы скорости  $k$  и величины  $R = \frac{1}{K} \frac{[C]/[P']}{[P]/[B]}$ . На основе

выражения для  $[C]$  и дифференциального уравнения  $\frac{d[C]}{dt} = -k[C]$

искали  $k$  и  $R$  методом последовательных приближений. Итерация велась путем варьирования значения  $R$  с минимизацией относительной среднеквадратической ошибки константы  $k$  при учете всех экспериментальных точек кинетической кривой. Однако эта итерация не сходилась. Поскольку при этом оказалось, что значение  $k$  слабо зависит от значений  $R$  в промежутке от 0,1 до 10, было закреплено значение  $R = 1$  и получено значение  $k = (0,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , близкое к значению



$k_x$ . Однако вопрос определения константы равновесия (4) остался открытым.

### Методика расчетов и полученные результаты

В настоящей работе предпринята более корректная попытка решения обратной задачи для рассматриваемой реакции с использованием метода нелинейных наименьших квадратов (ННК)<sup>\*</sup>. Использовался универсальный вариант программы ННК, для которой была написана подпрограмма вычисления параметризуемой функции.

Алгоритм используемой программы параметризации по методу ННК предусматривает при поиске минимума стандартного отклонения вычисленных величин параметризуемой функции  $F_i$  от соответствующих экспериментальных значений  $Y_i$  следующие процедуры.

1. Решается задача линейных наименьших квадратов (мультилинейная регрессия) для системы уравнений:

$$\sum_{L=1}^M \frac{\partial F_i}{\partial X_L} \Delta X_L = Y_i - F_i; i = 1, M, \quad (5)$$

где  $F_i$  -- значение параметризуемой функции для данного комплекта (очередного приближения) искомых параметров  $X_L$ . Частные производные в левой части уравнения (5) вычисляются путем численного дифференцирования. Вычисленные таким образом (линейные) поправки  $\Delta X_L$  к величинам  $X_L$  рассматриваются в качестве компонентов вектора, определяющего направление антиградиента. В этом направлении отыскивается минимум стандартного отклонения с использованием параболической аппроксимации до удовлетворения заданного критерия относительной точности.

2. В пространстве решения (координаты  $X_L$ ) уточняются точки (1)<sup>ж</sup>; (2) и (3), соответствующие трем последующим приближениям  $X_L$  (минимумам на заданных направлениях). Очередное направление минимизации определяется как прямая, соеди-

---

<sup>ж</sup>Программа ННК составлена В.А. Пальмом на языке ФОРТРАН (для ЭВМ "NOVOS-DATA-100") Подробное описание алгоритма этой программы будет опубликовано особо.

<sup>ж</sup> Точка (1) идентифицируется с исходным приближением.

нящая точки (1) и (3). Затем точке минимума на этом направлении присваивается номер (3), а точки (2) и предыдущая (3) перенумеровываются в (1) и (2), соответственно\*. Процедуру повторяют до тех пор, пока для двух очередных шагов итерации не удовлетворяются либо критерий конца процедуры, либо критерий перехода к процедуре поиска минимума на дне глубокого "оврага" с пологим дном.

3. Специальная процедура поиска минимума на дне "оврага" с пологим дном.

Процедура I выполняется в начале очередного цикла итерации дважды, что приводит к определению первых трех точек в пространстве решения, после чего осуществляется переход к процедуре 2. В зависимости от заданного значения соответствующего критерия переход от процедуры 2 к "овражной" процедуре может быть либо практически принудительным, либо исключен вообще.

Алгоритмом предусмотрено исключение как значимо отклоняющихся (согласно критерию Стьюдента) экспериментальных точек (строк) на заданных прогрессивно нарастающих уровнях риска, так и статистически незначимых искомых параметров.

Стандартные отклонения искомых параметров приравниваются к соответствующим стандартным отклонениям величин поправок  $\Delta X_L$ , получаемых в результате реализации процедуры I в точке решения. При этом вычисляются два комплекта этих величин  $S_{X_L}(\text{общ.})$  и  $S_{X_L}(\text{един.})$ . Первая из них получается путем обычного применения процедуры I в точке решения, когда искомыми являются поправки ко всем статистически значимым параметрам. Каждая из величин  $S_{X_L}(\text{един.})$  получена при условии, что искомым является поправка только к параметру  $X_L$ , а все остальные параметры закреплены при значениях, соответствующих точке решения.

Исходя из уравнений материального баланса, выражений для константы скорости и равновесия и вводя для суммарной концентрации продуктов реакции обозначение  $[Z] = [P] + [P'] =$

---

\* Процедура описана под названием "метода параллельных касательных"<sup>4, 5</sup>.

$= [B]_0 - [A]$  ( $[A]$  -- измеряемая концентрация) для механизма (4) было получено следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d[A]}{[B]_0 - [A] - \frac{[D]_0 - K[B]_0}{2(1-K)} \left( \sqrt{1 + \frac{4K[A](1-K)([B]_0 - [A])}{[D]_0 - K[B]_0}} - 1 \right)} = \varphi([A])d[A] = kdt, \quad (6)$$

где  $[B]$  принято равным  $[A]$  (см. равновесие (2)) и  $[D]_0 = [B]_0 - [A]_0$  что соответствует концентрациям донорно-акцепторного комплекса и свободного бензофенона в момент начала реакции ( $t = 0$ ).

Хотя это уравнение и решается в квадратурах, однако, соответствующий интеграл не может быть выражен в явном виде через элементарные функции.

В случае  $K=1$  уравнение (6) принимает следующий вид:

$$\frac{d[A]}{[A]_0 - [A] - \frac{[A]([A]_0 - [A])}{[A]_0 - [D]_0}} = \varphi'([A])d[A] = kdt$$

После интегрирования в пределах от 0 до  $f_1$ , где  $f_1$  -- величина, отождествленная с суммарной концентрацией продуктов реакции  $[A]_1$  ( $i$  -- индекс строки данных), являющаяся функцией от времени, исходных концентраций и очередных приближений параметров  $K$  и  $k$ , получается:

$$\int_0^{f_1} \varphi([A]_1) d[A]_1 = kt_1 \quad (7)$$

или

$$\int_0^{f_1} \varphi'([A]_1) d[A]_1 = kt_1 \quad (8)$$

Величина  $f_1$  использовалась в качестве неявно заданной параметризуемой функции  $F_1$  при решении обратной задачи. В качестве  $Y_1$  задавались значения  $[A]_1$  и в качестве исконых

параметров  $X_L$  рассматривались константы скорости и равновесия  $k$  и  $K$ .

Значения параметризуемой функции  $f_1$  вычислялись (прямая задача) с использованием итерационной процедуры. Аппроксимировав зависимость  $f_1$  от времени  $t_1$  уравнением мономолекулярной кривой, для очередного приближения  $f_1$  можно записать:  $f_1 = [C]_{0_1} - ([C]_{0_1} - G_1)e^{-k\Delta t_1}$ , где  $G_1$  — предыдущее приближение  $f_1$  и  $\Delta t_1 = t'_1 - t_1$ , где  $t'_1$  — очередное приближение времени и  $t_1$  — его заданное экспериментальное значение. На основе полученного приближения  $f_1$  из уравнения (7) (или (8) в случае  $K=1$ ) вычислялись новые значения  $t'_1$  и затем последовательно  $\Delta t_1$  и новое приближение  $f_1$  до тех пор, пока очередное значение  $\Delta t_1$  не становилось меньше заданного значения критерия точности определения времени (6 сек.). Для первого цикла итерации принимались значения:  $G_1=Q$  и  $\Delta t_1 = -t_1$ . В случае несхождения  $\Delta t_1$  описанный способ вычисления  $f_1$  заменялся методом деления отрезков пополам. При решении уравнений (7) и (8) использован метод численного интегрирования по формуле Симпсона (критерий относительной точности интегрирования — 0,01).

В качестве исходных данных задавались экспериментальные значения  $[A]_1$  и соответствующие им значения времени и исходных концентраций  $[Q]_{0_1}$  и  $[B]_{0_1}$  ( $i$  — индекс строки данных), а также исходное приближение константы равновесия  $K$ . Исходное приближение константы скорости  $k$  вычисляли по формуле  $k = \frac{[A]_n - [A]_1}{(t_n - t_1)C}$ , где величины  $[A]_1$  и  $t_1$  относятся к начальному периоду реакции и  $C$  — общее для  $n$ -ой и 1-ой строк значение  $[C]_0$ .

В одну задачу было объединено 12 независимых кинетических кривых с различными исходными концентрациями и соотношениями реагентов, измеренных при 25°C — всего 85 строк данных (см. табл. I).

Исключение из обработки значимо отклоняющихся точек производилось на трех уровнях риска: 0,01, 0,03 и 0,05 (I, 3 и 5%).

Результаты расчетов, полученные исходя из разных ис-

Таблица I

Значение исходных концентраций трифенилалюминия ( $[A]_0$ ) и бензофенона ( $[B]_0$ ) в моль/л и число экспериментальных точек (n) в независимых кинетических опытах

$[A]_0$	$[B]_0$	n
0,0515	0,0522	7
0,0256	0,0525	7
0,0289	0,0978	7
0,0274	0,0499	7
0,0264	0,0410	7
0,0272	0,0506	7
0,0228	0,0267	8
0,0294	0,1001	7
0,0475	0,0533	7
0,0256	0,0419	7
0,0224	0,0274	7
0,0219	0,0271	7

ходных приближений искомого параметра  $K$ , приведены в таблице 2. Как видно из последней, полученные значения констант скорости и равновесия не зависят в пределах неопределенности от исходного приближения  $K$ .

Судя по слабой зависимости значения  $k$  от изменения  $K$  в относительно большом промежутке его значений (см. выше), можно было предположить наличие в пространстве решения узкого пологого "оврага". Привлечение "овражной" процедуры поиска минимума стандартного отклонения приводит к значениям искоемых параметров, в первом приближении не отличимым от их значений, полученных без применения этой процедуры. Это связано, видимо, с тем, что в данной задаче дно "оврага" мало искривлено. Тем не менее нужно обратить внимание на то, что два значения  $K$  (12,0 и 13,9), полученные в результате применения этой процедуры, теснее примыкают к среднему значе-



Таблица 2

Результаты параметризации, полученные при различных исходных приближениях К.

141

N	ИСХОДНОЕ ПРИБЛИЖЕ- НИЕ К	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ "ОБРАЖНОЙ" ПРОЦЕДУРЫ	УРОВЕНЬ РИСКА %	ЧИСЛО УЧЕТНЫХ ТОЧЕК	$SO^a$	$\delta \cdot 10^4$ МОПЬ/П	$K \cdot 10^4$ СЕК <sup>-1</sup>	$S_K$ (ОБЩ.) $\cdot 10^4$ СЕК <sup>-1</sup>	$S_K$ (ЕДИН.) $\cdot 10^4$ СЕК <sup>-1</sup>	K	$S_K$ (ОБЩ.)	$S_K$ (ЕДИН.)
1	2.0	НЕТ	1	81	0.153	8.4	0.393	0.010	0.007	13.4	3.7	2.7
		НЕТ	3	72	0.122	6.5	0.388	0.008	0.006	17.6	3.2	2.6
		НЕТ	5	66	0.105	5.4	0.395	0.007	0.006	14.4	2.5	2.0
2	2.0	ДА	1	83	0.164	8.9	0.402	0.009	0.008	12.0	1.7	1.5
		НЕТ	3 <sup>B</sup>	66	0.104	5.4	0.402	0.007	0.006	16.2	2.3	1.8
3	0.1	НЕТ	1	82	0.160	8.7	0.398	0.009	0.008	10.2	1.7	1.4
		НЕТ	3 <sup>B</sup>	66	0.101	5.4	0.398	0.007	0.006	11.0	1.9	1.4
4	50.0	НЕТ	1	82	0.161	8.8	0.412	0.010	0.008	15.2	2.9	2.4
		НЕТ	3 <sup>B</sup>	66	0.104	5.4	0.402	0.007	0.006	17.9	1.8	1.6
5	0.1	ДА	1	81	0.154	8.4	0.395	0.009	0.007	13.9	1.8	1.6
		НЕТ	3	77	0.138	7.4	0.395	0.009	0.007	18.3	5.0	3.7
		НЕТ	5	65	0.103	5.3	0.388	0.007	0.005	9.6	1.5	1.2
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ			1		0.158 $\Gamma$	8.7 $\Gamma$	0.400 $\pm$ 0.008 $\Delta$	0.009 $\Gamma$	0.007 $\Gamma$	12.9 $\pm$ 1.9 $\Delta$	2.5 $\Gamma$	2.0 $\Gamma$
			5		0.104 $\Gamma$	5.4 $\Gamma$	0.397 $\pm$ 0.006 $\Delta$	0.007 $\Gamma$	0.006 $\Gamma$	13.8 $\pm$ 3.5 $\Delta$	2.0 $\Gamma$	1.6 $\Gamma$

- а)  $SO$  -- нормированное общее стандартное отклонение
- б)  $S$  -- общее стандартное отклонение в натуральном масштабе
- в) При уровне риска 5% получаются те же результаты
- г) Усредненные значения стандартных отклонений вычислены по формуле:  $S_{(уср.)} = \sqrt{\sum_1 S_1^2/n}$
- д) Стандартное отклонение среднего арифметического вычислено по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\sum_1 (x_1 - \bar{x})^2/n - 1}$$

- е) Стандартное отклонение константы  $k$  или  $K$ , полученное при условии вычисления поправок для обеих искомым параметров
- ж) Стандартное отклонение  $k$  или  $K$  полученное при вычислении поправки только для данного параметра.



нию, чем остальные результаты.

Средние значения параметров, полученные с учетом от 81 до 83 экспериментальных точек (уровень риска 1%) и с учетом от 65 до 66 точек (уровень риска 5%) также неразличимы. Такая устойчивость решения свидетельствует о том, что отклонения отбрасываемых точек можно считать случайными.

Небольшое различие между значениями  $S_{X_L}(\text{общ.})$  и  $S_{X_L}(\text{един.})$  указывает на довольно высокую степень эффективной ортогональности (отсутствие сильной "перекачки" между параметрами  $k$  и  $K$ ).

Таким образом, для констант скорости и равновесия, характеризующих механизм (3) реакции трифенилалюминия с бензофеноном, можно принять при уровне риска 1% (81--83 точек) значение  $k = (0,400 \pm 0,008) \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$  и  $K = 12,9 \pm 1,9$  и при уровне риска 5% (65--66 точек) --  $k = (0,397 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$  и  $K = 13,8 \pm 3,5$ .

Как и можно было ожидать, полученное значение  $k$  почти неотличимо от среднего значения  $k_x ((0,37 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1})$ , полученного ранее без учета равновесия (4). Конкретно это является следствием достаточно большого значения константы равновесия  $K$ .

#### Литература

1. Н.В. Пальм, А. Туулметс. Реакц. способн. орган. ооедин., 14, № 2(50), 254 (1977).
2. E.C. Ashby, J. Laemmle, H.M. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 90, 5179 (1968).
3. T. Mole, Austr. J. Chem., 16, 807 (1963).
4. В.Г. Дашевский. Конформации органических молекул. М., "Химия", 1974, стр. 133.
5. M.J.D. Powell, Computer J., 1962, v. 5, p; 147.

ПРОПОРЦИОНАЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К РАСТВОРИТЕЛЯМ  
ДЛИННОВОЛНОВЫХ МАКСИМУМОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АНТРА-  
ХИНОНА И НИТРОБЕНЗОЛА

В.Я.Файн, Л.Я.Клиот, Б.Е.Зайцев

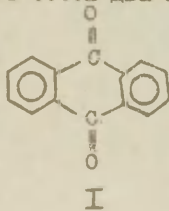
Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательс-  
кий институт органических полупродуктов и красителей  
/НИОПИК/, г.Москва

Поступило 5 января 1984 г.

Методом пропорциональной чувствительности пока-  
зана правомочность аналогии физико-химических свойств  
9,10-антрахинонов, содержащих сильные электронодонор-  
ные заместители, и соответствующих п-замещённых нит-  
робензола. Найдены некоторые ограничения в использо-  
вании таких аналогий. Предложены эмпирические урав-  
нения, позволяющие по  $\nu_{\text{макс}}$  длинноволновых полос  
поглощения п-замещённых нитробензола, измеренных в  
значительном количестве растворителей, рассчитывать  
неизвестные величины для соответствующих производ-  
ных антрахинона.

Производные 9,10-антрахинона принадлежат к числу соеди-  
нений, многие годы интенсивно изучаемых исследователями раз-  
ных стран. Это обусловлено их большим практическим значени-  
ем, прежде всего как красителей, пигментов, люминофоров,  
биологически активных и лекарственных веществ<sup>1</sup>.

Согласно рентгеноструктурным данным и квантово-химичес-  
ким расчётам, плоская молекула 9,10-антрахинона (I) представ-  
ляет собой два ароматических кольца, соединённых карбониль-  
ными группами. На таком представле-  
нии о структуре 9,10-антрахинона ос-  
нованы поиски аналогий в физико-хи-  
мическом поведении соответствующих  
замещённых антрахинона и бензола.



Например, обнаружено пропорциональное изменение величин  $\rho K_a$  для I-амино-2- и (или) -4-(ди)бромантрахинонов и бромзамещённых анилинов<sup>2</sup>, а также I-фенил-аминоантрахинонов и анилинов<sup>3</sup>. Однако влияние заместителей на положение длинноволновых максимумов поглощения даже монозамещённых антрахинонов недостаточно точно характеризуется  $\sigma$ -константами заместителей, выведенными для бензольного ряда<sup>4</sup>. Не привели к успеху и предпринятые нами попытки описать это влияние с помощью спектроскопических констант<sup>5</sup>, предложенных для заместителей в бензольном ряду.

По-видимому, аналогия физико-химических свойств производных антрахинона и бензола является всё же слишком отдалённой. Более близкими аналогами антрахинонов в этом отношении следует считать производные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители. Имеется ряд фактов, свидетельствующих об определённом подобии поведения замещённых антрахинона и нитробензола. Так, установлена близость реакционной способности галогидантрахинонов и галогиднитробензолов<sup>6</sup>, а также алкоксиантрахинонов и нитроанизолов<sup>7</sup> в реакциях нуклеофильного замещения. Найдена<sup>8</sup> криволинейная зависимость величин  $\nu_{\text{макс.}}^{\text{N}^{\text{L}}, \text{N}^{\text{R}}}$ -полос поглощения 2-замещённых антрахинона от  $\sigma_s^+$ -констант Блур, выведенных из влияния заместителей на положение длинноволновых полос поглощения п-замещённых нитробензола. Показана<sup>9</sup> применимость к монозамещённым антрахинона сольватохромного уравнения Камлета-Тафта<sup>10</sup>, в котором использованы параметры, полученные из сдвигов под влиянием растворителей максимумов поглощения различных индикаторов, в числе которых п-замещённые нитробензола.

Конечно, п-замещённые нитробензола не являются ближайшей моделью монозамещённых антрахинона. В бензольном ряду в качестве такой модели, например, 2-аминоантрахинона следовало бы рассматривать анилин, замещённый в положениях 3 и 4 карбонилсодержащими заместителями (к примеру, 3,4-диацетиланилин). Однако такие соединения, в отличие от п-замещённых нитробензола, мало изучены и практической пользы от подобного моделирования было бы немного.

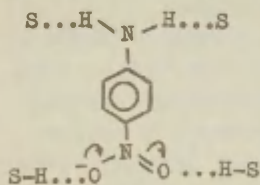
Удобным инструментом для установления аналогии физико-химических свойств двух сравниваемых соединений служат законо-

мерности типа метода пропорциональной чувствительности, предложенного Мостославским, Измаильским и Шапкиной<sup>II</sup> на примере тиаиндигоидных красителей. Была установлена его применимость к замещённым антрахинона<sup>I2</sup> и нитробензола<sup>IO</sup>. Согласно этому методу, для соединений с близкой структурой характерен пропорциональный сдвиг длинноволновых максимумов поглощения под влиянием одних и тех же растворителей. Если механизмы взаимодействия сопоставляемых соединений с частью растворителей различаются, то соответствующие точки отклоняются от прямой<sup>IO</sup>.

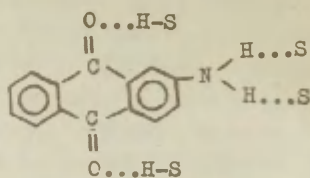
В настоящей работе метод пропорциональной чувствительности впервые использован для сопоставления пар соединений, принадлежащих к различным классам, с целью выявления определённых аналогий в их физико-химическом поведении.

В соответствии с современными представлениями (см., например,<sup>I3-I4</sup>) различают неспецифические (универсальные) и специфические взаимодействия растворённого вещества с растворителем. Из числа последних, протекающих с образованием межмолекулярных водородных связей (МВС), выделяют:

1) взаимодействия за счёт атома водорода протодонорного растворителя и протонакцепторного атома растворённого вещества и 2) взаимодействия за счёт атома водорода протодонорной группировки молекулы растворённого вещества и протонакцепторного атома растворителя. Согласно<sup>I5</sup>, п-нитроанилин (II) способен образовывать оба типа МВС. Очевидно, что это же относится и к 2-аминоантрахинону (III):



II



III

где S символизирует растворитель.

Наиболее существенное различие во взаимодействии этих соединений с растворителями состоит в том, что молекулы протонодонорных растворителей взаимодействуют с двумя атомами кислорода одной нитрогруппы п-нитроанилина и с двумя атомами кислорода двух карбонильных групп производного антрахинона.

Сопоставление  $\nu_{\text{макс.}}$  п-нитроанилина и 2-аминоантрахинона показало (рис. I, уравнение I в табл. I), что эти величины превосходно коррелируются друг с другом.

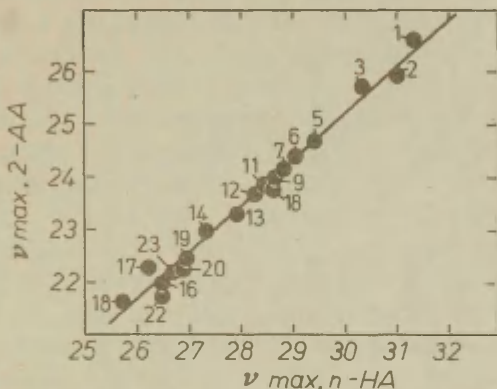


Рис. I Пропорциональная чувствительность к растворителям 2-аминоантрахинона и п-нитроанилина. Номера растворителей соответствуют табл. 2.

В корреляцию включены  $\nu_{\text{макс.}}$ , измеренные во всех типах растворителей – нейтральных (не способных к образованию МВС) и обладающих протонодонорными и протонакцепторными свойствами. Искключение величин, измеренных в спиртах, корреляцию не улучшает. Следовательно, вещества II и III аналогично взаимодействуют с растворителями, и отмеченное выше различие спектрофотометрически не проявляется. Величина углового коэффициента  $a$  в уравнении (I) свидетельствует о том, что  $\nu_{\text{макс.}}$  2-аминоантрахинона менее чувствительна к растворителям, чем  $\nu_{\text{макс.}}$  п-нитроанилина.



Таблица I

Параметры пропорциональной чувствительности производных антрахинона и нитробензола

$$\sqrt{\frac{AX}{\text{макс.}}} = a \cdot \sqrt{\frac{HE}{\text{макс.}}} + b$$

Уравне- ние	Производное антрахинона	Производное нитробензола	Количество растворите- лей	Кoeffици- ент корре- ляции	Среднеквад- ратичная ошибка, кК *)	a	b, кК
1	2-Амино-	п-Нитроанилин	19	0,989	0,20	$0,89 \pm 0,06$	$(1,40 \pm 0,10)$
2	1-Амино-	п-Нитроанилин	21	0,982	0,08	$0,24 \pm 0,02$	$14,57 \pm 0,62$
3	1,4-Диамино-	п-Нитроанилин	14	0,957	0,06	$0,10 \pm 0,02$	$15,36 \pm 0,46$
4	2-Окси-	п-Нитрофенол	9	0,976	0,12	$0,41 \pm 0,08$	$13,99 \pm 2,72$
5	1-Метокси-	п-Нитроанизол	8	0,964	0,08	$0,38 \pm 0,08$	$14,21 \pm 2,77$
6	2-Метокси-	п-Нитроанизол	8	0,985	0,06	$0,38 \pm 0,06$	$14,83 \pm 0,06$

\*) 1 кК (килокайзер) =  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$

I-Аминоантрахинон отличается от своего 2-изомера тем, что в МВС участвует лишь один атом водорода аминогруппы, а второй связан внутримолекулярной водородной связью<sup>16</sup>. Однако это обстоятельство не препятствует проявлению пропорциональной чувствительности к растворителям двух моноаминоантрахинонов:

$$\sqrt{V_{\text{макс.}}(I)} = (0,29 \pm 0,03) \sqrt{V_{\text{макс.}}(2)} + (14,51 \pm 0,68) \text{ кК}$$

$$n = 21, r = 0,979, SD = 0,08 \text{ кК}$$

Аналогом I-аминоантрахинона в бензольном ряду следовало бы считать 2-ацетиланилин. Однако наличие пропорциональной чувствительности I- и 2-аминоантрахинонов свидетельствует о действенности и более отдалённой аналогии между I-аминоантрахиноном и п-нитроанилином, что подтверждается превосходной корреляцией величин  $\sqrt{V_{\text{макс.}}}$  I-аминоантрахинона и п-нитроанилина (уравнение 2 в табл. I). При этом наблюдается значительное (в 3,5 раза) уменьшение чувствительности  $\sqrt{V_{\text{макс.}}}$  к растворителям по сравнению с 2-аминоантрахиноном.

Поскольку наличие пропорциональной чувствительности показано<sup>12,17</sup> также для I-моно- и I,4-диаминоантрахинонов, п-нитроанилин может служить аналогом и I,4-диаминоантрахинона (уравнение 3 в табл. I). Уменьшение коэффициента пропорциональной чувствительности, по-видимому, является следствием взаимодействия аминогрупп в положениях I и 4 антрахинового ядра<sup>17</sup>. Величина углового коэффициента в уравнении 3 свидетельствует о ещё меньшей чувствительности  $\sqrt{V_{\text{макс.}}}$  I,4-диаминоантрахинона к растворителям.

Аналогичный результат получен при сопоставлении величин  $\sqrt{V_{\text{макс.}}}$  2-оксиантрахинона и п-нитрофенола (уравнение 4). В то же время пропорциональная чувствительность I- и 2-метоксиантрахинонов и п-нитроанизола (рис. 2, уравнения 5 и 6 в табл. I) соблюдается только в апротонных растворителях. Точки для спиртов отклоняются от прямых в сторону меньших значений для производных антрахинона, причём величины этих отклонений несколько увеличиваются с удлинением алкильной цепи спирта. Включение в корреляцию величин, измеренных в спиртах, приводит к заметному уменьшению коэффициентов корреляции: с 0,964 до 0,841 для I-метоксиантрахинона и с 0,985 до 0,946 для его 2-изомера.



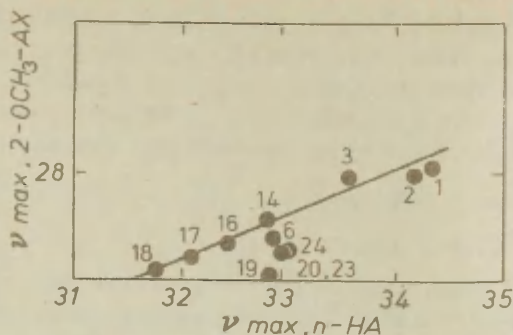


Рис.2 Пропорциональная чувствительность к растворителям 2-метоксиантрахинона и п-нитроанизола.Номера растворителей соответствуют табл. 2.

Полученный результат хорошо согласуется с<sup>9</sup>, где для моно-замещённых антрахинона показано, что вклад в общий эффект растворителей МВС, образующихся за счёт атома водорода протонодонорной группировки растворённого вещества, значительно превышает вклад МВС, в которых активный атом водорода принадлежит протонодонорному растворителю. В случае амино- и окси-антрахинонов основную роль в их специфическом взаимодействии с растворителями играют МВС, образующиеся за счёт атомов водорода амино- и оксигрупп. Разница во взаимодействии протонодонорного растворителя с карбонильными группами производного антрахинона и нитрогруппой замещённого нитробензола не проявляется, поскольку вклад этого типа взаимодействия мал. Метоксипроизводные не содержат активного атома водорода, способного к образованию МВС, и указанная разница в действии протонодонорных растворителей становится различимой.

Следует иметь в виду, что подобное сопоставление  $\nu_{\max}$  правомочно лишь для полос с одинаковой природой поглощения. Поэтому найденная закономерность распространяется лишь на производные антрахинона с длинноволновым  $\pi\pi^*$ -поглощением и не относится к незамещённому антрахинону и его производным, содержащим только электроноакцепторные заместители, т.к. в

спектрах поглощения этих соединений отсутствуют  $\pi, \pi^*$ -полосы.

Таким образом, с помощью метода пропорциональной чувствительности подтверждена правомочность аналогии в физико-химическом поведении 9,10-антрахинонов с сильными электронодонорными заместителями и соответствующих замещённых бензола, дополнительно содержащих электроноакцепторные заместители, например, *p*-замещённых нитробензола. В то же время установлены определённые ограничения в использовании таких аналогий.

Предложенные закономерности позволяют, исходя из величин

$\nu_{\text{макс.}}$  длинноволновых полос поглощения производных нитробензола, измеренных в большом количестве растворителей, рассчитать положение  $\pi, \pi^*$ -полосы соответствующих производных антрахинона. Поскольку влияние растворителей на различные физико-химические параметры или реакционную способность соединений однотипно<sup>14</sup>, можно ожидать пропорционального изменения и других физико-химических характеристик рассматриваемых веществ.

#### Экспериментальная часть

Величины  $\nu_{\text{макс.}}$  *p*-замещённых нитробензола взяты из<sup>10</sup>, *I*-метокси-, 2-окси- и *I*-аминоантрахинонов - из<sup>9,17</sup>, 1,4-диаминоантрахинона - из<sup>17,18</sup>, 2-амино- и 2-метоксиантрахинонов приведены в табл. 2. Соединения и растворители очищены известными методами, спектры поглощения измерены на спектрофотометре Spesord UV-Vis, расчёты выполнены при участии Косачёвой Т.П. на ЭВМ Мир-1 с надёжностью 0,95.

Таблица 2

Величины  $\nu_{\text{макс.}}$   $\pi, \pi^*$ -полос в различных растворителях

№№	Растворитель	2-метоксиантрахинон		2-аминоантрахинон	
		$\nu_{\text{макс.}}, \text{кК}$	Литература	$\nu_{\text{макс.}}, \text{кК}$	Литература
1	2	3	4	5	6
1	Гексан	28,05	17	26,63	
2	Циклогексан	28,01		25,97	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
3	Четыреххлористый углерод	27,62	17	25,71	
4	п-Ксилол	-	-	24,39	12
5	Толуол	-	-	24,69	12
6	Бензол	27,40	17	24,39	17
7	Хлорбензол	-	-	24,15	
8	Хлороформ	-	-	24,04	19
9	Метиленхлорид	27,22	17	24,04	
10	о-Дихлорбензол	-	-	24,21	17
11	Дихлорэтан	-	-	23,87	
12	Диэтиловый эфир	-	-	23,81	22
13	Диоксан	27,47		23,70	17
14	Этилацетат	27,47		23,26	20
15	Ацетон	-	-	22,99	17
16	Триэтилфосфат	27,32		21,98	
17	Диметилформамид	27,17		22,30	12
18	Диметилсульфоксид	27,03		21,74	
19	Метанол	27,03		22,47	17
20	Этанол	27,25		22,27	17
21	Пропанол	27,20		23,26	21
22	2-Пропанол	27,20		21,74	17
23	Бутанол	27,28		22,22	12
24	трет. Бутиловый спирт	27,32		-	-
25	Бензиловый спирт	26,80		-	-

Литература

1. М.В.Горелик. Химия антрахинонов и их производных, "Химия", М., 1983
2. Ю.Е.Герасименко, С.С.Ткаченко, Я.Б.Штейнберг, Укр.хим.ж., 39, №4, 401 (1973)
3. С.С.Ткаченко, В.А.Файн, Укр.хим.ж., 42, №10, 1054(1976)
4. В.А.Файн, Реакц.способн.орг.соедин., вып.3(17), 735(1968)

5. P. Tamasik, T.M. Krygowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. chim., 22, No 5, 443 (1974).
6. В.А. Игнатов, С.М. Шейн. Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 2, вып. I, I22 (1967); С.М. Шейн, М.В. Штерншис. ЖОРХ, 7, вып. 6, I240 (1971).
7. С.М. Шейн, М.В. Штерншис. Изв. СО АН СССР, сер. хим., № I2, вып. 5, 60 (1968).
8. Z. Yoshida, F. Takabayashi, Tetrahedron, 24, No 2, 933 (1968).
9. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соедин., 20, вып. 4(72), 459 (1983).
10. M.J. Kamlet, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 98, 377 (1976).
11. М.А. Мостославский, В.А. Измаильский, М.М. Шапкина. ЖОХ, 32, № 6, I746 (1962).
12. В.Я. Файн. -- В сб.: "Анилино-красочная промышленность", НИИТЭХИМ, № 3, 5 (1971).
13. Н.Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярного взаимодействия. "Наука". Л., 1972.
14. M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 13, 485 (1981).
15. M.E. Jones, R.W. Taft, M.J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 99, 26, 8452 (1977).
16. Д.Н. Шигорин, Н.С. Докунихин. ЖФХ, 29, № II, 1958 (1955).
17. В.Я. Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. "Химия". Л., 1970.
18. R.S. Sinclair, E. Mc. Alpine, J. Soc. Dyers Colour, 91, 399 (1975).
19. Б.Е. Зайцев. Докт. дисс., НИОПиК. М., 1975.
20. Г.Н. Родионова, Н.А. Парталла, А.Н. Родионов. ЖФХ, 55, № II, 2858 (1981).
21. В.Я. Файн, Н.Н. Кувшинова. Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып. I(35), I29 (1973).
22. I.M. Issa, R.M. Issa, K.A. Idriss, A.M. Hamman, Egypt. J. Chem., Spec. Issue, 67 (1973).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА  
2. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РЕАГЕНТОВ

А.Ф.Попов, А.А.Матвеев, Ж.П.Пискунова, В.А.Пальм

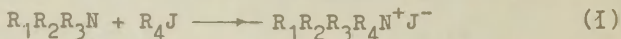
Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР,  
г.Донецк

Тартуский государственный университет, кафедра органической  
химии, г.Тарту, ЭССР

Поступило 11 апреля 1985 г.

При помощи программы мультилинейного регрессионного анализа оценено влияние заместителей в субстрате и взаимное влияние структуры субстрата и нуклеофила на скорость реакции Меншуткина в ацетонитриле. На основании полученных данных сделан вывод, что переходное состояние становится более продуктоподобным и "рыхлым" при увеличении стерического экранирования реакционного центра в субстрате.

Ранее нами было показано<sup>1</sup>, что на нуклеофильность аминов в реакции (I) влияют преимущественно их пространственное



где  $R_1, R_2, R_3$  — H или Alk;  $R_4$  — Alk; J — J

строение и индукционный эффект заместителей у атома азота. Представляло интерес изучить, как сказывается строение радикала в субстрате на скорость данных процессов. С этой целью были определены константы скорости взаимодействия  $i-AmJ$ ,  $i-BuJ$  и  $i-PrJ$  с различными алифатическими аминами в ацетонитриле (табл. I). Вместе с данными по реакционной способности  $MeJ$ ,  $EtJ$  и  $n-PrJ$  с аминами<sup>1</sup> в этом же растворителе полученные результаты дают достаточно обширную выборку для оценки как влияния заместителей в субстрате, так и взаимно-



Таблица I

Константы скорости ( $k \cdot 10^5$ ,  $M^{-1}c^{-1}$ ) реакции аминов с алкилиодидами в ацетонитриле, 25°

№ п.п.	Нуклеофил	Субстрат, № реакционной серии <sup>а)</sup>		
		1-AmJ, № 4	1-BuJ, № 5	1-PrJ, № 6
I.	MeNH <sub>2</sub>	24,6 ± 1	4,31 ± 0,16	6,01 ± 0,24
2.	1-BuNH <sub>2</sub>	11,8 ± 0,3	-	-
3.	1-PrNH <sub>2</sub>	6,07 ± 0,12	0,931 ± 0,040	0,887 ± 0,045
4.	t-BuNH <sub>2</sub>	2,74 ± 0,05	0,401 ± 0,020	0,295 ± 0,015
5.	Me <sub>2</sub> NH	128 ± 8	-	-
6.	Et <sub>2</sub> NH	9,34 ± 0,31	1,63 ± 0,08	0,914 ± 0,045
7.	1-Bu <sub>2</sub> NH	1,56 ± 0,06	0,462 ± 0,030	0,231 ± 0,009
8.	1-Pr <sub>2</sub> NH	-	0,0240 ± 0,0010	0,0020 ± 0,0008 <sup>б)</sup>
9.	Пиперидин	148 ± 5	21,0 ± 0,8	23,3 ± 1,0
10.	Me <sub>3</sub> N	61,3 ± 1,7	21,0 ± 2,0	10,9 ± 0,6
11.	Me <sub>2</sub> BuN	12,1 ± 0,4	4,68 ± 0,23	1,50 ± 0,08
12.	Me <sub>2</sub> BzN	-	0,990 ± 0,050	0,395 ± 0,019
13.	MeEt <sub>2</sub> N	-	1,65 ± 0,06	0,270 ± 0,015
14.	Et <sub>3</sub> N	-	0,319 ± 0,017	0,0262 ± 0,0027

а) Нумерация для реакционных серий единая для всех субстратов. Константы для серий № 1 (MeJ), 2 (EtJ), 3 (n-PrJ) приведены в работе<sup>1</sup>.

б) Высокая погрешность здесь связана с малым вкладом маршрута замещения в общую скорость процесса (см. текст).

го влияния структуры субстрата и нуклеофила на скорость и характер процесса.

Иодистые алкилы, содержащие разветвленные алкильные заместители, реагируют с аминами по двум маршрутам — нуклеофильного замещения (уравнение (1)) и элиминирования, когда в качестве продуктов наряду с иодгидратом амина или четвертичной аммонийной солью образуются соответствующие производные этилена. В этом случае значения констант скорости замещения (табл. I) получены путем вычитания констант скорости элиминирования, определенных независимо<sup>ж)</sup>, из суммарных констант скорости двух маршрутов.

Для учета влияния алкильных радикалов в субстрате мы применили  $\sigma'$  константы Чартона<sup>2</sup>, предложенные для реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения (уравнение (2)), поскольку со стерическими постоянными Тафта  $E_s$ <sup>3</sup> получается<sup>жж)</sup> худшая корреляция (уравнение (3)).

$$\lg k = (-0,33 \pm 0,11) - (5,31 \pm 0,23) \sigma' \quad (2)$$

$n = 0,13$ ;  $r = 0,995$ ,  $N = 6$  (все субстраты представляются как  $RSn_2J$ , в случае  $i-PrJ$  — как  $R_2SnJ$  и для него  $\sigma' = 2\sigma'_{CH_3}$ ).

$$\lg k = (-2,24 \pm 0,19) + (1,50 \pm 0,27) E_s \quad (3)$$

$n = 0,46$ ;  $r = 0,938$ ;  $N = 5$  (отсутствует точка для  $i-PrJ$ ).

Данные по реакционной способности 6 алкилиодидов со всеми аминами (97 констант) были обработаны по уравнению (4) при помощи программы мультилинейного регрессионного анализа (МЛРА)<sup>4</sup>.

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N + \psi' \sigma' + \alpha E_N \sigma', \quad (4)$$

где  $\sum \sigma^*$  — сумма индукционных постоянных заместителей при атоме азота в амине;  $E_N$  — стерический эффект всего амина;  $\sigma'$  — стерические постоянные Чартона для алкильных замести-

ж) О влиянии структуры реагентов на скорость реакции элиминирования будет сообщено позднее.

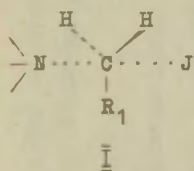
жж) Приведены параметры корреляции реакционной способности алкилиодидов с триметиламином.



телей в субстрате;  $\rho^*$ ,  $\delta$ ,  $\psi'$ ,  $\alpha$  — чувствительность к соответствующему фактору.

Результаты обработки представлены в табл.2. Для проверки решения на устойчивость расчет проведен на двух уровнях риска: 0,01 и 0,05. Исключение существенно отклоняющихся точек не приводит к заметному изменению величин определяемых коэффициентов, что может служить подтверждением случайности разброса точек.

Анализ параметров чувствительности  $\rho^*$ ,  $\delta$ ,  $\psi'$  и  $\alpha$ , вычисленных в нормированном масштабе, позволяет установить вклад каждого из эффектов в общую скорость процесса. Так, реакция наиболее чувствительна к стерическому экранированию реакционного центра в субстрате —  $|\psi'_{\text{норм.}}| = 0,91$  (уровень риска 0,05); доступность атома азота в нуклеофиле сказывается несколько меньше —  $|\delta_{\text{норм.}}| = 0,74$ . По-видимому, это может быть объяснено тем, что в переходном состоянии  $\bar{I}$  длина связи



С-Н больше длины связи С- $R_1$ . Еще меньшее влияние оказывает индукционный эффект заместителей у атома азота:

$$|\rho^*_{\text{норм.}}| = 0,62.$$

В уравнении (4) значим перекрестный член  $\sigma E_N U'$ , появление которого вызвано взаимным влиянием амина и алкилиодида. Наличие перекрестных членов в корреляционном уравнении предполагает возможное существование изопараметрических точек, то есть таких значений констант заместителей, при которых наблюдается отсутствие чувствительности к соответствующему эффекту<sup>5</sup>. Нами были вычислены значения параметров  $U'$  и  $E_N$ , при которых скорость реакции становилась бы нечувствительной к стерической доступности соответственно атома азота в нуклеофиле и атома углерода в субстрате. Явление изопараметричности должно было бы наблюдаться, когда величина  $U' = -0,99$  или  $E_N = 5,5$ , что, к сожалению, является экспериментально недостижимым, поскольку значения  $U' \geq 0$ , а  $E_N \leq 0$ .

Наличие перекрестного члена позволяет сделать некоторые выводы об изменении положения переходного состояния на координате реакции. Для этого мы воспользовались моделью

Таблица 2

Параметры корреляции<sup>а)</sup> констант скорости реакций алифатических аминов с алкил-иодидами по уравнению (4)

N (количество точек) Уровень риска <sup>б)</sup>	lgk <sub>o</sub>		ρ*		δ		ψ'		α		γ		R
	Норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	
96 <sup>в)</sup> 0,01	0,87 (0,06)	1,30 (0,10)	-0,60 (0,03)	-2,24 (0,10)	0,76 (0,03)	0,74 (0,04)	-0,85 (0,01)	-4,02 (0,09)	0,14 (0,01)	0,80 (0,08)	0,14	0,21	0,989
81 <sup>г)</sup> 0,05	0,85 (0,05)	1,24 (0,07)	-0,62 (0,02)	-2,24 (0,07)	0,74 (0,02)	0,73 (0,03)	-0,91 (0,01)	-4,10 (0,07)	0,13 (0,01)	0,74 (0,07)	0,11	0,16	0,994

- а) Стандартные погрешности определения коэффициентов регрессии даны в скобках.  
 б) Уровень риска исключения отклоняющихся точек по t-критерию.  
 в) Исключена точка № 12 из серии № 3<sup>1</sup>.  
 г) Исключены точки №№ 8,9,14 серии 2; точки №№ 4,11,12,16,17,18,19,21 серии 3; точки №№ 4,6 серии 4; точка № 3 серии 5; точки №№ 8 и 14 серии 6.

Торнтон-О'Феррала (см., напр.<sup>6</sup>). Значение параметра  $\rho^*$  практически не зависит от вида субстрата и природы растворителя<sup>1</sup>, что может свидетельствовать о неизменности развития заряда на атоме азота в переходном состоянии и, следовательно, об отсутствии движения переходного состояния вдоль оси 1-2 на рис.1. В то же время отношение  $k_J/k_{Br}$  возрастает при переходе от MeHal к i-BuHal

(табл.3), что свидетельствует о смещении переходного состояния вдоль оси 1-4 (рис.1).

По различным данным<sup>7,8</sup> степень образования связи между атомом азота и реакционным центром в переходном состоянии для реакции Меншуткина составляет около 30%, чему соответствует положение пунктирной линии на рис.1. Для более точного определения местоположения переходного состояния на координате реакции нами

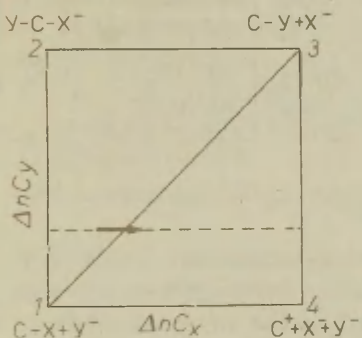


Рис.1

Стрелкой обозначено предполагаемое смещение переходного состояния.

был определен вторичный кинетический изотопный эффект в реакции (I). Так,  $k_{CH_3J}/k_{CD_3J} = 0,905 \pm 0,025$  и  $k_{C_2H_5J}/k_{C_2D_5J} = 1,024 \pm 0,011$  для взаимодействия соответствующих алкилиодидов с пиперидином (ацетонитрил, 25°). Небольшое отличие отношения  $k_H/k_D$  от 1,00 свидетельствует в пользу того, что переходное состояние изучаемой реакции близко к симметричному. Это переходное состояние для MeJ находится выше, а для EtJ — ниже диагонали 1-3 (рис.1), соответствующей синхронному разрыву и образованию связей C-J и C-N, поскольку для "чистых"  $S_N2$  процессов  $k_H/k_D < 1$ , а для реакций, протекающих по  $S_N1$  механизму —  $k_H/k_D \geq 1,2$ <sup>9</sup>. Так как изменение вторичного кинетического изотопного эффекта отражает движение переходного состояния перпендикулярно координате реакции (направление 2-

Таблица 3

Константы скорости ( $k \cdot 10^3$ ,  $M^{-1}c^{-1}$ ) реакций метил- и изо-бутилгалогенидов с некоторыми аминами в ацетонитриле,  $25^\circ$

Амин	Алкилгалогенид					
	MeI	MeBr	$\frac{k_J}{k_{Br}}$	i-BuI	i-BuBr	$\frac{k_J}{k_{Br}}$
Me <sub>3</sub> N	490 <sub>+12</sub>	279 <sub>+3</sub>	1,76	0,210 <sub>+0,020</sub>	0,0380 <sub>+0,0002</sub>	5,52
MeEt <sub>2</sub> N	102 <sub>+3</sub>	46,8 <sub>+1,2</sub>	2,18	0,0165 <sub>+0,0006</sub>	0,00252 <sub>+0,00008</sub>	6,55

4) (см., напр. <sup>10</sup>)), то при увеличении  $k_H/k_D$  переходное состояние становится более "рыхлым".

Учитывая вышесказанное, становится понятной малая чувствительность реакции к индукционному действию заместителей в субстрате, которая, по-видимому, должна зависеть от их вида нелинейно.

Итак, увеличение объема заместителей в субстрате приводит к более продуктоподобному и "рыхлому" переходному состоянию.

#### Экспериментальная часть

Ацетонитрил, амины и алкилиодиды очищались по известным методикам. Исследованный набор алкилиодидов обладает низкой реакционной способностью, поэтому в большинстве случаев измерения проводились методом начальных скоростей (см., напр. <sup>11</sup>). С реакционноспособными аминами (Me<sub>3</sub>N, пиперидин) реакция осуществлялась в условиях псевдопервого порядка (избыток амина). Контроль за скоростью производился при помощи аргентометрического потенциометрического титрования образующегося иодид-иона.

Константы скорости элиминирования были получены аналогично, с той разницей, что измерялась скорость накопления олефина. Его абсолютные концентрации определялись методом

ГЖ с использованием в качестве внутреннего стандарта ацетонитрида или толуола. Анализ проводился на колонке из нержавеющей стали 0,3 x 150 см, которая содержала 7,5% I,2,3-трис-( $\beta$ -цианэтокси)пропана на носителе хроматон Н, предварительно отмытом раствором КОН в метаноле.

Для уменьшения случайных ошибок измерения констант скоростей при определении вторичного кинетического изотопного эффекта проводились в идентичных условиях ( для определения  $k_H$  и  $k_D$  использовался один и тот же раствор амина; регистрация текущей оптической плотности для реакции недеитерированного и дейтерированного субстратов проводилась параллельно и т.д.). Величина вторичного изотопного эффекта находилась путем усреднения отношения  $k_H/k_D$ , полученного из серии параллельных измерений (5-6).

#### Литература

1. А.А.Матвеев, Ж.П.Пискунова, В.А.Пальм, А.Ф.Попов. Реакц. способн. орган. соедин., т. 22, вып. I(77), II0 (1985).
2. M.Charton, J.Amer.Chem.Soc., 97, 3694 (1975).
3. Р.У.Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", М., ИЛ, 1960, гл.13.
4. А.Ури, А.Туулметс, В.Пальм. Реакц.способн.орган.соедин., 20, II7 (1983).
5. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций, Л., Химия, 1977, с.260.
6. А.С.Днепровский, в сб. "Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений", вып.2, Л., изд. ЛГУ, 1974.
7. E.M.Arnett, R.Reich, J.Amer.Chem.Soc., 102, 5892 (1980).
8. M.H.Abraham, P.L.Grellier, J.Chem.Soc. Perkin Trans.II, 1735 (1976).
9. Е.А.Халеви, Вторичные изотопные эффекты, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", М., Мир, 1967.
10. T.Ando, H.Tanabe, H.Yamataka, J.Amer.Chem.Soc., 106, 2084 (1984).
11. В.Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, М., Мир, 1972, с.423.



НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РЕАКЦИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

Каталитическая активность 4-диметиламинопиридина

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко,

В.Г.Заславский, Т.В.Ведь

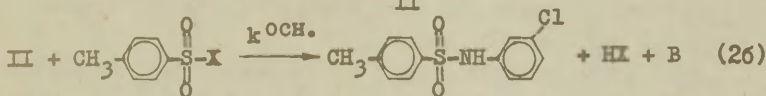
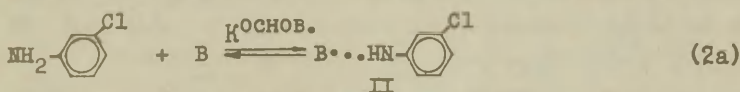
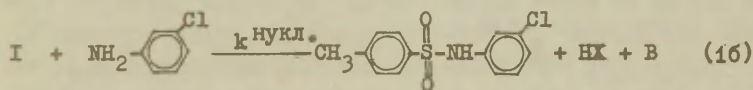
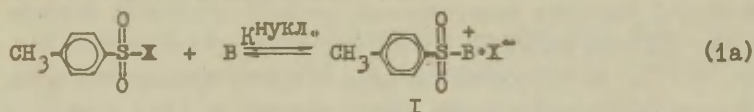
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г.Донецк, 340114

Поступило 10 апреля 1985 г.

Изучена кинетика катализируемых 4-диметиламино-, 3-метил-, 3-бромпиридинами; N-метил- и N-(4-нитрофенил)-имидазолами реакций (25°C) 3-хлоранилина с 4-толуолсульфохлоридом в 50% смеси нитробензола с циклогексаном (Б) и 4-толуолсульфобромидом в бензоле (В) в условиях как без накопления интермедиатов нуклеофильного катализа, так и с их накоплением - в случае катализа 4-диметиламинопиридином в реакции (Б). В обеих реакционных сериях каталитическая активность ( $\lg k_B$ ) описывается единым уравнением Бренстеда, включая 4-диметиламинопиридин ( $\beta = 0.62$  (Б) и  $0.59$  (В)). Из сопоставления  $\lg k_B$  для реакций Б и В с  $\lg k_B$  для ранее изученной реакции А (4-толуолсульфобромид с 3-хлоранилином в 50% смеси нитробензола с циклогексаном; 25°C) рассчитана величина каталитической константы скорости катализируемой 4-диметиламинопиридином реакции А. Она хорошо коррелирует по уравнению Бренстеда с привлечением данных для более широкого набора пиридинов и имидазолов в случае реакции А (всего 14 катализаторов,  $\beta = 0.56$ ). Включение в единую бренстедовскую корреляцию в трех реакционных сериях 4-диметиламинопиридина, для которого независимыми исследованиями доказан нуклеофильный механизм катализа, свидетельствует о реализации этого механизма и в случае более слабых по основности пиридинов и

N-замещенных азолов, а также о несущественной роли эффекта резонансной стабилизации в N-арилсульфонилпиридиниевых или -имидазолиевых интермедиатах по сравнению с их карбонильными аналогами.

Ранее I-3 была изучена каталитическая активность N-арил- и N-алкилимидазолов, а также замещенных в ядре пиридинов в процессе ариламинолиза производных арилсульфоновых кислот на примере модельной реакции 4-толуолсульфобромида с 3-хлоранилином в 50% (объемн.) смеси нитробензола (НБ) с циклогексаном (ЦГ), 25°C (реакция А). Для подавляющего числа изученных катализаторов, исключая 4-диметиламинопиридин, реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов и катализатору. Такая формальная кинетика отвечает ситуации, когда быстро образуется нестабильный интермедиат (I в случае нуклеофильного механизма катализа или II - в случае общего основного), который в последующей медленной стадии (16) или (26) взаимодействует с другим реагентом.



При этом во всей изученной концентрационной области равновесные концентрации I или II существенно меньше концентраций исходных реагентов и катализатора, т.е. не происходит заметного накопления в системе указанных интермедиатов.

Вследствие этого каталитическая константа скорости  $k_B$



(л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) численно равна произведению константы равновесия на константу скорости второй стадии, т.е.  $k_{\text{нукл.}} \cdot k_{\text{осн.}}$  или  $k_{\text{осн.}} \cdot k_{\text{нукл.}}$ . Таким образом, формальные кинетические закономерности, а также единая бренstedовская корреляция  $\lg k_{\text{в}}$  против  $pK_{\text{a}}$  катализатора (в интервале  $pK_{\text{a}}$  от 1.4 до 7.0)<sup>2</sup> не позволяют сделать корректный выбор между нуклеофильным и общесновным механизмами катализа, хотя на основании ряда косвенных признаков нами отдавалось предпочтение первому из них <sup>1-3</sup>.

Исключение из изученной серии катализаторов представляет 4-диметиламинопиридин ( $pK_{\text{a}}$  9.60). В <sup>4</sup> доказано, что катализируемая им модельная реакция А протекает исключительно по нуклеофильному механизму с количественным накоплением в условиях эксперимента интермедиата I ( $B = 4\text{-диметиламинопиридин}$ ,  $X = \text{Br}$ ), т.е. в условиях практически полной необратимости процесса (1а). Поэтому в <sup>4</sup> получена информация о скорости индивидуальной стадии нуклеофильного катализа (1б). К сожалению, методика эксперимента, используемая в <sup>4</sup>, а также, видимо, высокая величина  $k_{\text{нукл.}}$  для стадии (1а) в этом случае (ср. <sup>5</sup>), не позволили создать концентрационные условия, обеспечивающие существенный сдвиг равновесия (1а) влево, как это может иметь место в случае изученных ранее <sup>1-3</sup> катализаторов меньшей основности. Вследствие этого величина  $k_{\text{в}}$  для катализируемой 4-диметиламинопиридином реакции А не была определена. Вместе с тем, представляется крайне интересным выяснить, включается ли эта константа в указанную выше бренstedовскую корреляцию, что свидетельствовало бы о единстве механизма катализа для всех гетероциклических третичных аминов в широкой области  $pK_{\text{a}}$ .

С этой целью мы предприняли исследование формальных кинетических закономерностей и каталитической активности 4-диметиламинопиридина наряду с другими аминами более низкой основности из числа изученных ранее в реакции А еще в двух реакционных сериях (25°C): взаимодействие 3-хлоранилина с 4-толуолсульфохлоридом в 50% смеси НВ с ЦГ (реакция В) и 4-толуолсульфобромидом в бензоле (реакция В). Есть основания полагать, что замена брома на хлор в соответствующем сульфоба-

логениде (см. <sup>5</sup>) или более полярного растворителя (50% смесь НБ с ЦГ) на неполярный (бензол) позволит изучить процесс (I) с участием 4-диметиламинопиридина в равновесных относительно I условиях, вследствие уменьшения величины  $k_{\text{нукл.}}$ .

Реакция 4-толуолсульфохлорида с 3-хлоранилином в 50 % смеси НБ с ЦГ (Б).

Кинетика некаталитического взаимодействия подчиняется тем же закономерностям, что и изученные ранее аналогичные процессы <sup>6</sup>. Эффективная константа скорости второго порядка, рассчитанная по интегральной формуле или из начальных скоростей  $(dx/dt)_0$ , линейно зависит от начальной концентрации амина  $b$  ( $a$  — исходная концентрация ацилирующего агента)

$$k_{\text{эф.}} = \frac{(dx/dt)_0}{a \cdot b} = k_2 + k_3 b. \quad (3)$$

Константы  $k_2$  ( $\text{л.моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $k_3$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) характеризуют соответственно бимолекулярный процесс и катализ второй молекулой амина.

Значения  $k_{\text{эф.}}$  для различных концентраций амина и рассчитанные по уравнению (3) значения  $k_2$  и  $k_3$  приведены в табл. I.

Таблица I

Значения  $k_{\text{эф.}}$ ,  $k_2$  и  $k_3$  для реакции 4-толуолсульфохлорида с 3-хлоранилином в 50% смеси НБ с ЦГ, 25°C.

п/п	$a, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$b, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^6, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0.6	0.05	$0.68 \pm 0.01$
2	0.3	0.1	$1.23 \pm 0.06$
3	0.1	0.2	$2.31 \pm 0.39$
			$k_2 = (1.40 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$ $k_3 = (1.084 \pm 0.004) \cdot 10^{-5}$

В качестве катализаторов в реакции Б изучены: N-метил-

имидазол, N-(4-нитрофенил)-имидазол, 3-метилпиридин и 4-диметиламинопиридин. Сравнение эффективных констант скорости второго порядка для реакции в присутствии даже самого слабо активного третичного амина (табл.2) с  $k_{эф.}$  для некаталитической реакции по уравнению (3) говорит о том, что во всех случаях скоростью некаталитического процесса можно пренебречь. В случае трех катализаторов величины  $k_B$ , рассчитанные по уравнению (4)

$$k_B = \frac{(dx/dt)_0}{a b m} = \frac{k_H}{m}, \quad (4)$$

остаются постоянными при изменении концентрации катализатора ( $m$ ) и начальных концентраций реагентов ( $a$  и  $b$ ), что отражают данные табл.2 (№№ 2-4). Это свидетельствует о том, что в данных концентрационных условиях не происходит накопления промежуточного продукта I.

Однако, для катализируемой 4-диметиламинопиридином реакции (табл.2, № 1) кинетический закон скорости (4) выполняется только в области значений  $a \leq 12 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> и

$m \leq 7 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. При более высоких значениях концентраций  $a$  и  $m$  первый порядок по ацилирующему агенту и катализатору не соблюдается. Это может быть связано с тем, что в реакционной системе происходит накопление интермедиата, о чем свидетельствует кривизна графиков и выход в область за пределами зависимости  $(dx/dt)_0/b$  от  $a$  при  $m = \text{const}$  и  $(dx/dt)_0/b$  от  $m$  при  $a \approx \text{const}$  (рис.1). Поэтому величина  $k_B$  для катализируемой 4-диметиламинопиридином реакции Б была оценена из данных для той концентрационной области, в которой еще не произошло существенное смещение равновесия (1а) в сторону I и, следовательно, справедлив закон скорости (4).

#### Реакция 4-толуолсульфобромиды с 3-хлоранилином в бензоле (В).

В качестве катализаторов в реакции В были изучены N-метилимидазол, 3-метилпиридин, 3-бромпиридин и 4-диметиламинопиридин. Значения  $k_H$ , а также рассчитанные на их основе по уравнению (4) величины  $k_B$  приведены в табл.3. Здесь во всех случаях справедлив закон скорости (4), включая и 4-диметил-

Таблица 2

Значения  $k_H$  и  $k_B$  для катализируемой третичными аминами реакции 4-толуолсульфохлорида с 3-хлоранилином в 50% смеси НВ с ЦГ, 25°C.

№ п/п	Концентрация реагентов и катализатора, моль·л <sup>-1</sup>			$k_H$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_B$ , л <sup>2</sup> ·моль <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>
	а·10 <sup>3</sup>	б·10 <sup>3</sup>	в·10 <sup>3</sup>		
1	2	3	4	5	6
1.	4-Диметиламинопиридин				
	6.75	5.1	7.2	$k_H \cdot 10^3$ 13.12 ± 0.52	$k_B$ 1.82
	11.1	5.1	3.0	5.59 ± 0.35	1.86
	12.1	5.1	5.0	10.02 ± 0.22	2.00
	14.2	5.1	9.0	11.98 ± 0.52	1.33
	12.7	5.1	11.0	17.52 ± 0.46	1.59
	11.9	5.1	15.0	22.92 ± 1.06	1.53
	66.8	5.0	5.1	5.37 ± 0.29	1.05
	122.6	5.0	5.1	2.90 ± 0.08	0.57
	$k_B = 1.90 \pm 0.06$				
2.	N-Метилимидазол				
	50	25	5	$k_H \cdot 10^3$ 0.44 ± 0.02	$k_B \cdot 10^2$ 8.8
	30	10	20	1.689 ± 0.002	6.4
	20	15	5	0.36 ± 0.03	7.2

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
	20 10	5 20	10 15	$0.66 \pm 0.04$ $1.125 \pm 0.004$	6.6 7.5 $\bar{k}_B = 7.7 \pm 0.4$
3.	3-Метилпиридин				
	100 80 20	10 80 20	20 50 80	$k_H \cdot 10^4$ $1.31 \pm 0.02$ $3.54 \pm 0.92$ $7.44 \pm 0.07$	$k_B \cdot 10^3$ 6.6 7.1 9.3 $\bar{k}_B = 7.7 \pm 0.8$
4.	N-(4-нитрофенил)имидазол				
	50 50 40	50 5 10	20 10 30	$k_H \cdot 10^5$ $5.21 \pm 0.07$ $2.12 \pm 0.10$ $7.62 \pm 0.10$	$k_B \cdot 10^3$ 2.6 2.1 2.5 $\bar{k}_B = 2.4 \pm 0.2$

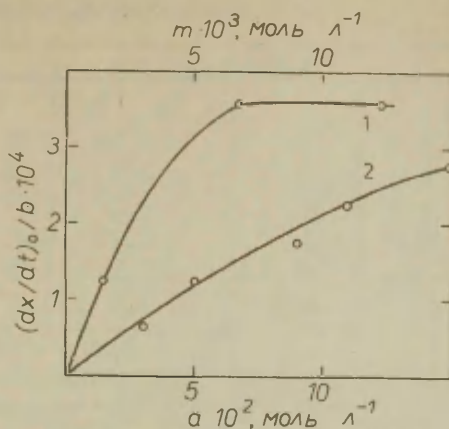


Рис.1. Зависимость  $(dx/dt)_0/b$  от  $a$  при  $m \approx 5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (1) и от  $m$  при  $a \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> (2) для реакции 4-толуолсульфохлорида с 3-хлоранилином в 50% смеси НВ с ЦГ, катализируемой 4-диметиламинопиридином, 25°C.

Таблица 3

Значения  $k_H$  и  $k_B$  для катализируемой третичными аминами реакции 4-толуолсульфобрида с 3-хлоранилином в бензоле, 25°C.

№ ч/п	Концентрация реагентов и катализатора, моль·л <sup>-1</sup>			$k_H$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_B$ , л <sup>2</sup> ·моль <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>
	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$m \cdot 10^3$		
I 4-Диметиламинопиридин					
				$k_H \cdot 10^2$	
	12	5.14	10	$2.29 \pm 0.08$	2.29
	12	5.14	7.0	$1.94 \pm 0.05$	2.77
	10.5	5.14	15.7	$3.22 \pm 0.09$	2.05
	12	5.14	5.4	$1.4 \pm 0.05$	2.59
	12	5.14	3.0	$0.72 \pm 0.04$	2.41
	3	2.36	3.1	$0.67 \pm 0.02$	2.16
	51.9	2.36	3.0	$0.54 \pm 0.01$	1.79
				$k_B = 2.29 \pm 0.12$	



табл.3 (продолжение)

2 N-Метилимидазол					
				$k_H \cdot 10^2$	$k_B$
	12.5	5	5	$0.18 \pm 0.02$	0.36
	20	5	10	$0.28 \pm 0.04$	0.28
	2.5	2.5	10	$0.28 \pm 0.04$	0.28
	5.0	10.0	15	$0.32 \pm 0.03$	0.21
	2.5	2.5	20	$0.57 \pm 0.03$	0.28
	10.0	20	40	$1.1 \pm 0.2$	0.28
				$k_B = 0.28 \pm 0.01$	
3 3-Метилпиридин					
				$k_H \cdot 10^4$	$k_B \cdot 10^2$
	10	10	10	$1.0 \pm 0.3$	1.0
	15	15.2	20	$1.2 \pm 0.3$	0.6
	5	5.1	50	$5.0 \pm 0.2$	1.0
				$k_B = (0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	
4 3-Бромпиридин					
				$k_H \cdot 10^5$	$k_B \cdot 10^3$
	10	20	40	$1.77 \pm 0.06$	0.44
	10	24.6	60	$1.90 \pm 0.05$	0.32
	5	16.1	80	$3.1 \pm 0.2$	0.39
				$k_B = (0.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	

аминопиридин. Таким образом, для реакции в бензоле даже в последнем случае не происходит существенного накопления интермедиата I.

Каталитическая активность изученных третичных аминов в реакциях Б и В описывается уравнениями Бренстеда (5) и (6) соответственно (рис.2, I, II)

$$\lg k_B = (-5.62 \pm 0.27) + (0.62 \pm 0.04) pK_a \quad (5)$$

$$S = 0.13, \quad N = 4, \quad r = 0.996$$

$$\lg k_B = (-5.12 \pm 0.56) + (0.59 \pm 0.08) pK_a \quad (6)$$

$$S = 0.4, \quad N = 4, \quad r = 0.98$$

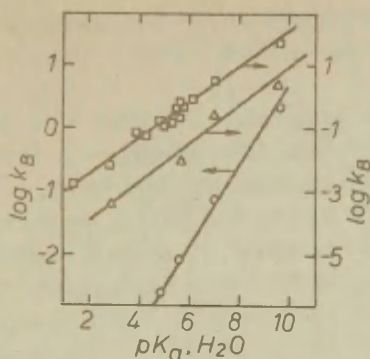


Рис.2. Зависимость  $\lg k_B$  от  $pK_a$  катализаторов для реакций 3-хлоранилина с 4-толуолсульфохлоридом (I) и 4-толуолсульфобромидом (II)<sup>4</sup> в 50% смеси НБ с ЦГ, а также с 4-толуолсульфобромидом в бензоле (III), 25°C.

Нумерация точек для I и II соответствует табл. 2 и 3, для III: 1. 4-диметиламинопиридин; 2. N-метилимидазол; 3. 4-метилпиридин; 4. N-фенилимидазол; 5. 3-метилпиридин; 6. N-метилбензимидазол; 7. изохиолин; 8. пиридин; 9. N-(4-нитрофенил)имидазол; 10. 3-метоксипиридин; 11. N-фенилбензимидазол; 12. N-(2,4-динитрофенил)имидазол; 13. 3-хлорпиридин; 14. 3-цианпиридин.

Поскольку указанным корреляционным уравнениям удовлетворяет и 4-диметиламинопиридин, для которого в реакциях А<sup>4</sup> и Б (настоящая работа) кинетически доказан нуклеофильный механизм катализа, то последний может быть принят с большой вероятностью и для слабых N-гетероциклических оснований: N-замещенные имидазолы и замещенные в ядре пиридины.

На рис.3 приведены корреляции между  $\lg k_B$  для катализируемых изученными в настоящей работе третичными аминами реакций В и В против  $\lg k_B$  для катализа теми же основаниями реакции А. Полагая, что 4-диметиламинопиридин также удовлетворяет этим корреляциям, из данных для прямых I и II на рис.3 вычислена ранее неопределенная величина  $k_B$  для катализируе-

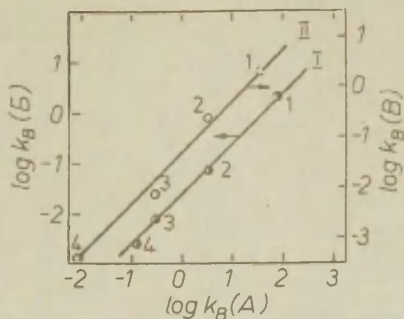


Рис.3. Сопоставление  $\lg k_B$  для катализируемых третичными аминами реакций:

А - 4-толуолсульфобромида с 3-хлоранилином в 50% смеси НБ с ЦГ, 25°C;

Б - 4-толуолсульфохлорида с 3-хлоранилином в 50% смеси НБ с ЦГ, 25°C (I);

В - 4-толуолсульфобромида с 3-хлоранилином в бензоле, 25°C (II).

Нумерация точек соответствует табл. 2 и 3.

мой этим амином реакции А:  $52 \pm 17 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (как среднее из  $70 \pm 32 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $35 \pm 9 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , полученных из данных для реакций Б и В соответственно). Эта величина хорошо коррелирует по уравнению Бренстеда с привлечением данных для более широкого набора пиридинов и имидазолов <sup>1-3</sup> в случае реакции А (см. рис.2, прямая III).

$$\lg k_B = (-3.59 \pm 0.11) + (0.56 \pm 0.02) pK_B \quad (7)$$

$$S = 0.14; N = 14; r = 0.992.$$

Таким образом, в настоящей работе установлено: 1) соблюдение в трех реакционных сериях образования арилсульфанилидов единых бренстедовских зависимостей для катализа N-замещенными имидазолами и замещенными в ядре пиридинами, включающими 4-диметиламинопиридин, для которого независимо <sup>4,7,8</sup> доказан нуклеофильный механизм катализа; 2) близость коэффициентов Бренстеда для всех изученных реакций (см. уравнения (5)-(7)). Эти факты свидетельствуют о проявлении N-гетероцик-

лическими основаниями в широком интервале  $pK_a$  нуклеофильного катализа в процессе ариламинолиза арилсульфоновых кислот в апротонных средах.

Данные этой работы подтверждают высказанные ранее <sup>2</sup> предположения о незначительной роли эффекта резонансной стабилизации — N-арилсульфонилимидазолий или -пиридиний катиона в интермедиате I. Наличие единой брэнстедовской корреляции, включающей N-алкил- и N-фенилимидазолы, а также пиридины с электронодонорными заместителями, говорит о том, что в соответствующих N-арилсульфонильных интермедиатах не реализуется сопряжение  $\pi$ -системы гетероароматического ядра с S=O-связью, а также отсутствует ее взаимодействие с вакантными d-орбиталями атома серы в отличие от аналогичных ацильных интермедиатов, включающих остаток карбоновой кислоты, в которых эффекты резонансной стабилизации имеют существенное значение <sup>2,9,10</sup>. Это, в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что нуклеофильная каталитическая активность N-гетероциклических оснований в реакции нуклеофильного замещения у сульфонильного атома серы при примерно равных стерических характеристиках нуклеофильного центра определяется основностью третичного атома азота.

#### Экспериментальная часть

4-Толуолсульфобромид <sup>11</sup>, 4-толуолсульфохлорид <sup>12</sup>, 3-хлоранилин <sup>13</sup>, 4-диметиламинопиридин <sup>14</sup>, 3-метил- <sup>15</sup>, 3-бромпиридин <sup>16</sup>, N-метилимидазол <sup>17</sup> и N-(4-нитрофенил)имидазол <sup>18</sup> синтезировали и очищали по известным методикам. Нитробензол и циклогексан очищали как в <sup>6</sup>, бензол высушивали над металлическим натрием и перегоняли над свежей его порцией.

За скорость реакции следили по убыли 3-хлоранилина, определяемого методом потенциометрического титрования нитритом натрия <sup>13</sup>.

Интервальные значения констант охарактеризованы средним квадратичным отклонением, N — число точек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, Л.М.Литвиненко, Этот журнал, 9, 655 (1972).

2. Л.М.Литвиненко, Д.С.Симаненко, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломо-  
мойченко, В.А.Савёлова, В.А.Дадали, Докл. АН СССР, 226.  
1364 (1976).
3. В.Г.Заславский, В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, Т.Н.Соломо-  
йченко, ЖОрХ, 16, 1247 (1980).
4. В.Г.Заславский, Л.М.Литвиненко, Т.Н.Соломоёйченко, В.А.Са-  
вёлова, Укр.хим.журн., 46, 169 (1980).
5. Е.В.Титов, Р.А.Макарова, В.И.Рыбаченко, Л.Д.Гончарова,  
ТЭХ, 19, № 1, 116 (1983).
6. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломоёйченко, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 9,  
110 (1973).
7. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 17.  
1499 (1981).
8. А.И.Кириченко, Л.М.Литвиненко, И.Н.Доценко, Н.Г.Котенко,  
Э.Никкельсен, В.Д.Берестецкая, Докл. АН СССР, 244, 1125  
(1979).
9. В.А.Дадали, Е.В.Титов, Д.С.Симаненко, С.А.Лапшин, Р.Г.Се-  
менова, В.И.Рыбаченко, Укр.хим.журн., 42, 598 (1976).
10. A.R.Ferant, W.F.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 92, 5442 (1970).
11. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, В.А.Савёлова, Т.И.Кричевцова,  
ЖОХ, 34, 3730 (1964)
12. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали. Этот журнал, 4, 258 (1967).
13. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.журн.,  
25, 81 (1959).
14. D.Jerchel, H.Fisher, K.Thomas, Ber., 86, 2921 (1956).
15. Д.И.Чумаков в сб. "Методы получения химических реактивов  
и препаратов", Изд. ИРЕА, М., вып. 4-5, 44 (1962).
16. Словарь органических соединений. Изд-во иностр.лит., М.,  
т.2, 336 (1949).
17. F.C.Gosclun, J.Chem.Soc., 1957. 3305.
18. Л.М.Ситкина, А.М.Симонов, Химия гетероцикл.соедин., 143  
(1966).



НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

"Аномально" высокая каталитическая активность 1,4-дизабицикло-[2,2,2]-октана

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломоиченко,  
В.Г.Заславский, Т.В.Ведь

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г.Донецк, 340114

Поступило 10 апреля 1985 г.

Изучена каталитическая активность 1,4-дизабицикло-[2,2,2]-октана (ДАБЦО) в реакции образования амидов арилсульфоновых кислот на примере взаимодействия 3-хлоранилина с 4-толуолсульфобромидом (А) и -хлоридом (Б) в 50%-ной (объемн.) смеси нитробензола с циклогексаном, а также с 4-толуолсульфобромидом в бензоле (В) при 25°C. Кроме того, изучен катализ хинуклидоном-3 в реакции А. Показано, что в определенной области концентраций реагентов и катализатора не наблюдается накопления промежуточного продукта присоединения ацилирующего агента к катализатору. Каталитическая активность ДАБЦО в реакциях А, Б и В и хинуклидона-3 в реакции А оказалась существенно выше, чем следовало ожидать, исходя из зависимости Бренстеда  $\lg k_B - pK_B$  для изученных реакций, катализируемых замещенными пиридинами, N-алкил- и N-фенилимидазолами. Отклонения  $\Delta \lg k_B$  для ДАБЦО составляют в случае реакций А, Б и В 1.59, 1.47 и 1.25, соответственно. Наблюдаемое поведение ДАБЦО в корне отличается от закономерностей, характерных для родственной реакции арил-аминолиза бензоилхлорида в бензоле, в случае которой активность ДАБЦО (хинуклидона-3 и хинуклидина) претерпевает отрицательное отклонение от аналогичной бренс-



тедовской корреляции ( $\Delta \lg k_B = 2.47$ ).

Ранее<sup>1</sup> было обнаружено, что 1,4-дизабицикло-[2,2,2]-октан (ДАБЦО) и хинуклидон-3 в реакции образования амидов арилсульфоновых кислот (взаимодействие 4-толуолсульфобромидов с 3-хлоранилином в 50% (объемн.) смеси нитробензола (НБ) с циклогексаном (ЦГ) при 25°C - реакционная серия А) обладают существенно более высокой каталитической активностью, чем можно ожидать, исходя из зависимости Бренстеда " $\lg k_B - pK_a$ " для широкого набора гетероциклических третичных аминов, как катализаторов, включающих замещенные пиридины, N-алкил- и N-фенилимидазолы<sup>1,2</sup>. Положительное отклонение от этой зависимости ( $\Delta \lg k_B$ ) в случае ДАБЦО по данным<sup>1</sup> составляет  $\sim 1.6$ . Этот факт тем более удивителен, что в родственной реакции ариламинолиза бензоилхлорида в бензоле указанный амин, а также структурноподобные ему хинуклидон-3 и хинуклидин существенно менее каталитически активны, чем это следует из аналогичной бренстедовской зависимости ( $\Delta \lg k_B \sim -2.5$ )<sup>1,3</sup>.

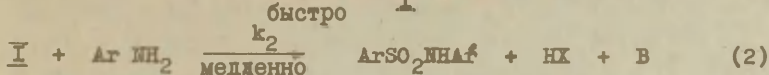
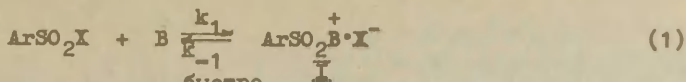
В этой связи мы рассматриваем каталитическую активность ДАБЦО в реакции сульфамидообразования как "аномально" высокую.



Поскольку в<sup>1</sup> приведены каталитические константы скорости  $k_B$  для ДАБЦО и хинуклидона-3, полученные из серии опытов с небольшой вариацией концентраций реагентов и катализатора, требуется более строгое доказательство кинетического закона для реакций А с участием этих катализаторов, с одной стороны, а также выявление обнаруженного эффекта в других реакционных сериях, с другой, с целью подтверждения наблюдаемой "аномалии".

Поэтому в дополнение к<sup>1</sup> мы здесь сообщим данные о каталитической активности ДАБЦО и хинуклидона-3 в реакции А, а также результаты катализа ДАБЦО в реакциях 3-хлоранилина с 4-толуолсульфохлоридом в 50% смеси НБ с ЦГ (Б) и 4-толуолсульфобромидом в бензоле (В) при 25°C.

#### Результаты и обсуждение

На основании соображений, изложенных в<sup>1</sup>, и доказательств<sup>2,4,5</sup> для катализа стерически незатрудненными третичными аминами наиболее вероятным представляется нуклеофильный механизм.



В настоящем исследовании:  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Ar}' = 3\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ;  $\text{B} =$   или .

Для реакции с участием ДАБЦО в качестве катализатора в пользу этой схемы свидетельствует высокая скорость первой стадии  $k_1$  в (1), измеренная в хлористом метиле, что будет предметом последующей публикации<sup>6</sup>. К сожалению, выполнить аналогичные измерения в 50% смеси НБ с ЦГ не представляется возможным по методическим соображениям. С нуклеофильным механизмом катализа согласуется и результат сопоставления каталитических активностей ДАБЦО ( $\lg k_8 = 2.9$ <sup>1</sup>) и 4-диметиламинопиридина ( $\lg k_8 = 1.7$ <sup>2</sup>) с величинами  $\text{pK}_{\text{BH}}$  (2.2 и 2.81; п-фторфенол,  $\text{CCl}_4$ <sup>7</sup>), характеризующими способность указанных катализаторов к образованию водородной связи.

Для корректного сопоставления каталитической активности алифатических циклических аминов с соответствующими данными для реакций А-В, изложенными в<sup>2</sup>, необходимо было изучить скорость в режиме без накопления интермедиата I. Наибольшие трудности в этой связи могут возникнуть только в случае реакции А: хорошо отщепляемая уходящая группа и относительно высокая полярность растворителя. Это мы старались учесть при выборе концентрационной области (соотношение между концентрацией бромангидрида и ДАБЦО не сильно отличается от стехиометрического). Во всех остальных случаях (реакция А, катализ хинуклидоном-3; реакции Б и В, катализ ДАБЦО) возможность накопления интермедиата I резко снижается из-за более низкой основности хинуклидона-3, хуже отщепляемой уходящей группы в 4-толуолсульфохлориде или низкой полярности растворителя (бензол).

Анализ кинетических данных, как и в<sup>1</sup>, проводили, исходя из начальной скорости  $(dx/dt)_0$ , выражение для которой в условиях протекания процесса (1)-(2) без накопления интермедиата I имеет вид:

$$(dx/dt)_0 = k_B a^b m, \quad (3)$$

где  $k_B$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), численно равная  $K_2$  (см. схему (1)-(2)), — константа скорости каталитического процесса;  $a, b, m$  ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) — концентрации ацилирующего агента, аридамина и катализатора.

Далее мы будем оперировать значениями эффективных констант скорости второго порядка.

$$k_H = (dx/dt)_0 / a \cdot b = k_B m. \quad (4)$$

Величины  $k_H$  для всех изученных реакций в различных концентрационных режимах приведены в табл. I. Их анализ в соответствии с (4) показывает, что закон скорости (3) удовлетворительно выполняется для реакций А и Б (см. рис. I, прямые 1-3). В то же время для реакции в бензоле (В) величины  $k_H$  криволинейно зависят от концентрации катализатора (рис. I, кривая 4), указывая на порядок реакции по катализатору выше единицы. Такой формально-кинетический закон скорости согласно<sup>8</sup> является тестом на нуклеофильный механизм катализа в случае процессов типа (1)-(2), протекающих в стационарном режиме. Порядок по катализатору выше единицы означает, что стадия  $k_2$  в схеме (2) осуществляется по двум параллельным маршрутам: бимолекулярное взаимодействие интермедиата I с аридамином и общесловесный катализ свободным основанием — катализатором. Обычно в таких случаях выражение для  $k_H$  имеет вид

$$k_H = k_B' + k_B'' m^2 \quad (5)$$

или

$$(k_H)/m = k_B' + k_B'' m. \quad (6)$$

Экспериментальные данные, приведенные в табл. I (№ 19-23), удовлетворительно описываются этим уравнением (рис. 2).

Сопоставление полученных значений  $\lg k_B$  (см. табл. I) с брэнстедовскими корреляциями для катализируемых гетероциклическими третичными аминами реакций А-В<sup>2</sup> показывает, что во всех случаях для циклических алифатических аминов наблюдается положительное отклонение от указанных прямых. Значения  $\Delta \lg k_B$  составляют: 1.59 (А, ДАБЦО), 0.97 (А, хинукли-

Таблица 1

Значения  $k_H$  и  $k_B$  для катализируемых циклическими алифатическими аминами реакций 3-хлоранилина с 4-толуолсульфобромидом (А) и -хлоридом (Б) в 50% смеси нитробензола с циклогексаном и с 4-толуолсульфобромидом в бензоле (В), 25°C.

№ п/п	$a \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$b \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$m \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$k_H \cdot 10^2$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_B$ ж) л <sup>2</sup> ·моль <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>
Реакция А, катализатор ДАБЦО					
1.	5	0.25	0.3	$34 \pm 1$	$854 \pm 57$
2.	4	0.55	0.3	$53 \pm 1$	$s = 0.21$ ;
3.	I	0.5	0.6	$53 \pm 1$	$N = 10$ ;
4.	4	I.7	0.64	$71 \pm 7$	$r = 0.983$
5.	I	0.45	0.73	$84 \pm 1$	
6.	I	I.5	0.8	$118 \pm 12$	
7.	I	0.64	0.83	$81 \pm 2$	
8.	2.5	0.5	I	$169 \pm 2$	
9.	2.5	0.24	I.5	$238 \pm 12$	
10.	2.5	I	2.4	$384 \pm 12$	
Реакция А, катализатор хинуклидон-3					
11.	3	3	0.83	$2.73 \pm 0.01$	$25.6 \pm 0.1$
12.	2	2	3	$8.15 \pm 0.25$	$s = 8 \cdot 10^{-4}$ ;
13.	2.5	2.5	6.25	$16.6 \pm 0.2$	$N = 4$ ;
14.	5	5	8	$21.1 \pm 0.6$	$r = 0.999$
Реакция Б, катализатор ДАБЦО					
15.	11.4	5.2	2.9	$11.0 \pm 1.7$	$20.3 \pm 0.5$
16.	12.3	5.2	4.2	$15.8 \pm 1.2$	$s = 0.0042$
17.	14.9	5.11	6.0	$22.9 \pm 5.0$	$N = 4$ ;
18.	12.0	5.2	8.1	$32.1 \pm 1.4$	$r = 0.999$
Реакция В, катализатор ДАБЦО					
19.	I	2.5	0.6	$4.0 \pm 0.1$	$21 \pm 4$ ;
20.	3	2.9	I.2	$9.3 \pm 0.2$	$k_B' = 17500 \pm 2200$
21.	2.5	I	2.2	$24.3 \pm 0.3$	$s = 3.6$ ;
22.	20.9	2.4	2.4	$31.6 \pm 1.7$	$N = 4$ ;
23.	11	2.4	2.5	$32.6 \pm 2.7$	$r = 0.978$

ж) При вычислении  $k_B$  ДАБЦО учтен статфактор 2.

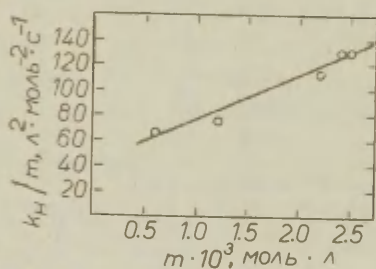
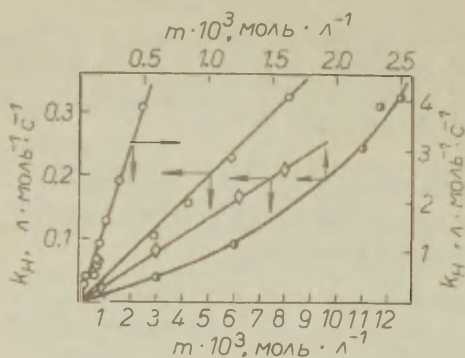


Рис. 1. Зависимость  $k_H$  от  $m$  для катализируемых ДАБЦО (1, 3, 4) и хиноклидоном-3 (2) реакций: 3-хлоранилина с 4-толуолсульфобромидом (1, 2), 4-толуолсульфохлоридом (3) в 50% смеси НБ с ЦГ, а также с 4-толуолсульфобромидом в бензоле (4) при 25°C.

Рис. 2. Зависимость  $k_H/m$  от  $m$  для реакции 4-толуолсульфобромид с 3-хлоранилином в бензоле, катализируемой ДАБЦО, 25°C.

дон-3), 1.47 (Б, ДАБЦО) и 1.25 (В, ДАБЦО).

Таким образом не вызывает сомнения тот факт, что "аномально" высокая каталитическая активность ДАБЦО (и по-видимому, родственных циклических алифатических аминов) является закономерным явлением для процесса арилирования галогенангидридов арилсульфоновых кислот в протоинертной среде. Проявление его в реакциях А-В говорит о том, что он не связан ни со структурой субстрата, ни со свойствами среды. По-видимому, этот эффект является следствием повышенной нуклеофильности атома азота в циклических аминах типа ДАБЦО по отношению к электрофильному сульфонильному центру.

С этой точки зрения представляется интересным осуществить отдельный контроль за скоростью индивидуальных стадий



$k_1$  и  $k_2$  в схеме (1)-(2) с включением аминов В как алифатического, так и гетероциклического рядов. Эти исследования будут предметом наших последующих сообщений.

#### Экспериментальная часть

Необходимые для кинетических измерений 4-толуолсульфобромид <sup>9</sup>, 4-толуолсульфохлорид <sup>10</sup>, 3-хлоранилин <sup>11</sup> очищали по известным методикам. ДАВЦО и хинуклидон-3 неоднократно сублимировали в вакууме и выдерживали в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Нитробензол и циклогексан очищали, как в <sup>12</sup>, бензол высушивали над металлическим натрием и перегоняли над свежей его порцией.

За скоростью реакции следили по убыли 3-хлоранилина, определяемого методом потенциометрического титрования нитритом натрия в солянокислой среде <sup>11</sup>.

Интервальные значения констант охарактеризованы средним квадратичным отклонением, М - число точек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Ю.С.Симаненко, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломойченко, В.А.Савёлова, В.А.Дадали. Докл. АН СССР, 226, 1364 (1976).
2. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь. Этот журнал, стр. 162.
3. А.И.Кириченко, Л.М.Литвиненко, И.Н.Доценко, Н.Г.Котенко, Э.Никкельсен, В.Д.Берестецкая. Докл. АН СССР, 244, 1125 (1979).
4. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко. ЖОрХ, 17, 1499 (1981).
5. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, А.А.Яковец. Докл. АН СССР, 274, 1393 (1984).
6. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломойченко, А.А.Яковец, И.М.Кожемякина, Л.А.Плотникова. Этот журнал, стр. 183.
7. R.W.Taft, D.Gurka, L.Joris, P.v.R. Schleyer, and J.W. Rakshys. J.Am.Chem.Soc., 91, 4801 (1969); L.Joris, J.Milsky, and R.W.Taft. J.Am.Chem.Soc., 94, 3438 (1972).
8. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник. Механизмы действия органиче-

ских катализаторов. Основный и нуклеофильный катализ.  
Киев: Наукова думка, 1984, 262с.

9. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, В.А.Савёлова, Т.И.Кричевцова. *ЖОХ*, 34, 3730 (1964).
10. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали. Этот журнал, 4, 258 (1967).
11. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилёк. *Укр.хим. журн.*, 25, 81 (1959).
12. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, Л.М.Литвиненко. *ЖОрХ*, 9, 110 (1973).

НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

Кинетика и механизм первой стадии

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломо-  
ченко, А.А.Яковец, И.М.Кожемякина, Л.А.Плотникова  
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г.Донецк, 340114

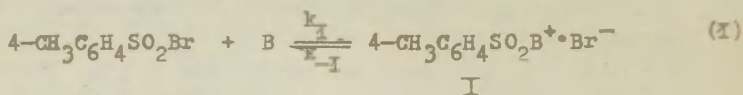
Поступило 10 апр.1985 г.

Изучена скорость взаимодействия 4-толуолсульфобромида с алифатическими аминами (включая третичные), пиридинами, имидазолами, ариламины в хлористом метиле не при 25°C. Полученные данные вместе с ранее опубликованными результатами для процесса аминолита указанного субстрата в нитробензоле проанализированы в рамках уравнения Бренстеда. Показано, что при равной основности ( $pK_a$ ,  $H_2O$ ) и примерно одинаковых стерических характеристиках ( $E_N$ ) амины различных классов образуют следующий ряд реакционной способности: циклические алифатические амины хинуклидинового ряда > имидазолы, пиридины > вторичные алифатические амины (пиперидин)  $\geq$  ариламины  $\geq$  первичные алифатические амины (бензиламины). Наблюдаемый ряд объяснен, однако, не аномалиями в нуклеофильной реакционной способности аминов различных классов, а аномалиями в их основности в воде. Эта точка зрения согласуется с наличием единой бренстедовской корреляции, включающей пиридины, N-замещенные имидазолы и третичные алифатические амины, в случае величин констант равновесия  $K_p$  для рассматриваемых процессов. Обсуждены причины более высокой (в  $\sim 10^7$  раз) реакционной способности N-окисей пиридина по отношению к 4-толуолсульфобромиду в сравнении с пиридиновыми основаниями равной основности в слабо сольватирующих средах. Сделано заключение о выполнении первого требования для проявления нуклеофильного механизма катализа в процессах аминолита производных арилсульфоновых кислот в не-

водных средах в широком диапазоне изменения структуры катализатора (третичные алифатические амины, N-замещенные имидазолы, пиридины, их N-окиси).

Из предыдущих исследований <sup>1,2</sup> следует, что каталитическая активность замещенных пиридинов, N-алкил- и N-фенилимидазолов в реакции ариламинолиза хлор- и бромангидридов арилсульфокислот в мало полярных средах, протекающей в режиме без накопления интермедиатов нуклеофильного катализа - N-арилсульфониламмониевых солей, - описывается единым уравнением Бренстеда. В то же время циклические алифатические амины хинуклидинового ряда при равной основности проявляют более высокую активность <sup>3</sup>. Наблюдаемые закономерности существенным образом отличаются от тех, которые имеют место для аналогичного процесса ариламинолиза хлорангидрида бензойной кислоты в бензоле <sup>1</sup>. В последнем случае третичные амины различных классов образуют индивидуальные бренстедовские корреляции и при равной основности располагаются в ряд: N-фенилимидазолы > N-алкилимидазолы > пиридины > циклические алифатические амины.

Для выяснения причин указанного различия мы предприняли изучение нуклеофильного механизма катализа на уровне отдельных стадий. Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики первой стадии нуклеофильного катализа на примере взаимодействия 4-толуолсульфобромидов с третичными аминами В в хлористом метиле при 25°C.

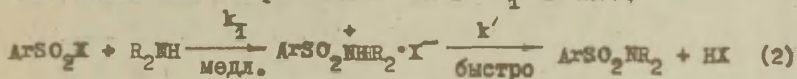


В качестве В использованы: 4-диметиламинопиридин (ДМАП), N-метилимидазол, имидазол<sup>4</sup>), бензимидазол<sup>5</sup>), хинуклидин, хи-

в) В случае указанных аминов атака осуществляется на третичный атом азота в положении 3, однако, процесс (1) практически необратим в силу стабилизации продукта за счет быстрого отщепления протона от атома азота в положении 1 (см. продукты в уравнении (2)).

нуклидон-3, 1,4-дизабцикло-[2,2,2]-октан (ДАБЦО), N-метилморфолин, метилдиэтиламин, триэтиламин.

Поскольку перенос протона в реакции аминолиза галогенангидридов арилсульфокислот не включается в скорость определяющую стадию <sup>4</sup>, то данные по реакционной способности первичных и вторичных аминов ( $k_{-1}$  в (2)) могут быть проанализированы совместно с соответствующими результатами по реакционной способности третичных аминов ( $k_{-1}$  в (1)).



Поэтому была изучена также кинетика реакции 4-толуолсульфобромида с пиперидином и бензиламином.

### Результаты кинетических измерений

Во всех случаях скорость реакции изучали в условиях псевдопервого порядка при избытке амина.

Константа скорости псевдопервого порядка  $k_H$  ( $\text{с}^{-1}$ ) для реакции с участием третичных аминов (табл. I, № 3, 4, 8-13) описывается уравнением <sup>5</sup>:

$$k_H^{(1)} = k_{-1} + k_{-1}[\text{B}], \quad (3)$$

где  $k_{-1}$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $k_{-1}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) - константы скорости прямого и обратного процесса;  $[\text{B}]$  ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) - концентрация амина.

Следует отметить, что в случае большинства изученных третичных аминов обратный процесс ( $k_{-1}$ ) в условиях эксперимента является незначимым, т.е.  $k_{-1}$  определяется с ошибками, соизмеримыми с самой величиной  $k_{-1}$ .

Для практически необратимых реакций (табл. I, № 1, 2, 7, 14) константа скорости псевдопервого порядка  $k_H^{(1)}$  описывается уравнением (ср. <sup>6</sup>):

$$k_H^{(1)} = k_{-1}[\text{B}] + k_2[\text{B}]^2, \quad (4)$$

где  $k_2$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) - константа скорости процесса, катализируемого второй молекулой амина В. Расчет констант  $k_{-1}$  и  $k_2$  в этом случае проводили по уравнению:



Таблица 1

Константы скорости взаимодействия 4-толуолсульфобромида с различными аминами  
в хлористом метиле, 25°C

№ п/п	А м и н	pK <sub>a</sub> , H <sub>2</sub> O, 25°C	Интервал [B] · 10 <sup>3</sup> моль · д <sup>-1</sup>	Σ σ <sup>*</sup>	-E <sub>N</sub> <sup>7,9</sup>	k <sub>1</sub> , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	r <sup>a</sup>	s <sub>0</sub> <sup>a</sup>	N
1	Бензимидазол	5.53	2-20	-	0.24 <sup>б</sup>	0.015±0.004 (2.30±0.32) <sup>в</sup>	0.962	0.005	6
2	Имидазол	7.00	1-100	-	0.24 <sup>б</sup>	0.58±0.03 (15.1±0.7) <sup>в</sup>	0.994	0.057	6
3	N-Метилимидазол	7.00	10-75	-	0.24 <sup>б</sup>	0.80±0.08	0.984	0.004	5
4	ДМАП	9.60	1-20	-	0.24	118±3	0.997	0.060	11
5	3-Хлоранилин	3.34			0.38 <sup>г</sup>	~2 · 10 <sup>-6</sup> д			
6	4-Метоксианилин	5.29			0.38 <sup>г</sup>	~2 · 10 <sup>-4</sup> е			
7	Бензиламин	9.34	5-10	1.2	0.38 <sup>г</sup>	0.449±0.008	0.999	0.0003	3
8	Хинуклидон-3	7.2	1-20	0.73 <sup>ж</sup>	1.3	27.7±4.2	0.958	0.066	6
9	ДАВЦО	8.8	0.6-10	0.39	1.3	743±38 <sup>з</sup>	0.990	0.69	10
10	Хинуклидин	10.95	5-21	-0.35	1.3	4200±500	0.985	6.0	4
11	N-Метилморфолин	7.38	1-50	0.69	3.0	0.229±0.026	0.980	0.001	5
12	Метилдиэтиламин	10.43	5-57	-0.20	3.0	1.39±0.05	0.997	0.002	6
13	Триэтиламин	10.65	5-22	-0.30	3.8	0.201±0.021	0.989	0.0003	4
14	Пиперидин	11.22	0.6-17	0.31	0.79 <sup>г</sup>	220±4	0.999	0.07	7
15	N-Окись ДМАП	3.88			0.38 <sup>к</sup>	(2.47±0.16) · 10 <sup>4</sup> и			

- а) Коэффициенты корреляции  $r$  и общая дисперсия  $S_0$  для №1 и №2 относятся к обработке данных по уравнению (5), для №7 и №14 - по уравнению (4) при  $k_2 \cdot [B]^2 = 0$  и в случае всех остальных аминов - по уравнению (3).
- б) Стерические характеристики третичного атома азота в имидазоле, по-видимому, близки к таковым для пиридинов. Это вытекает, в частности, из единой бренstedовской корреляции для катализа пиридинами и N-замещенными имидазолами рассматриваемой реакции <sup>2</sup>.
- в) Значения  $k_2$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), рассчитанные по (5).
- г) Принято равным значению  $E_S$  для изостерного радикала <sup>8</sup>.
- д) Рассчитано, исходя из  $k_1 \approx 2 \cdot 10^{-4}$  (табл.1, №6) и значения  $\rho$  по структуре ариламина -2,94 <sup>10</sup>.
- е) Рассчитано, исходя из  $k_1 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  для реакции 4-нитробензол-сульфобромид с 4-метоксианилином в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ$  <sup>6</sup> и  $\rho^*$  по структуре субстрата +0,6 <sup>11</sup>.
- ж) Вычислено по уравнению:  $\text{pK}_a = 9,55 - 3,23 \sum \sigma^*$  <sup>12</sup>.
- з) С учетом статистической поправки 2.
- и) Для реакции с бензолсульфобромидом <sup>13</sup>.
- к) Величина  $E_N$  для N-окиси ДМАП, видимо, должна быть близка к величине  $E_N$  для "изостерного" бензильного радикала <sup>8</sup>.

$$k_N^{(2)} = k_1 + k_2[B], \quad (5)$$

где  $k_N^{(2)}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) – наблюдаемая константа скорости второго порядка.

Для реакций с участием бензиламина и пиперидина в изученном концентрационном интервале член  $k_2[B]$  не делает существенного вклада в общую скорость (5).

Константы скорости  $k_1$ , рассчитанные по уравнениям (3) и (5), приведены в табл.1. Здесь же даны оценочные величины  $k_1$  для реакций 4-толуолсульфобромидов с некоторыми арилами (№ 5,6) и N-окисью 4-диметиламинопиридина (№15).

### Обсуждение результатов

Реакционная способность различных аминов, характеризуемая константой скорости  $k_1$ , сопоставлена с их основностью на рис.1А. При сравнении бренстедовских прямых на рис.1А с ранее полученными результатами для аналогичного процесса в нитробензоле, включающего широкий набор N-замещенных имидазолов, ариламинов и бензиламинов (рис.1Б) <sup>14</sup>, обращает на себя внимание тот факт, что практически равноценные по пространственным характеристикам амины различных классов образуют индивидуальные бренстедовские корреляции. При равной основности их реакционная способность уменьшается в следующем ряду: циклические алифатические амины хинуклидинового ряда (хинуклидин – амины,  $-E_N=1.3$ ) > имидазолы, пиридины ( $-E_N=0.24$ ) > вторичные алифатические амины (пиперидин,  $-E_N=0.79$ ) > ариламины ( $-E_N=0.38$ ) > первичные алифатические амины (бензиламины,  $-E_N=0.38$ ). Особенно неожиданным представляется факт высокой реакционной способности хинуклидин-аминов, поскольку для аналогичного процесса аминоллиза производных карбоновых кислот ситуация совершенно иная <sup>15,16</sup>.

Пример на рис.2 показывает, что в этом случае при равной основности реакционная способность аминов различных классов уменьшается в следующем ряду: имидазолы > пиридины > первичные, вторичные амины > хинуклидин-амины. Из сравнения данных для замещения у карбонильного и сульфонильного центров возникает предположение об "аномально" высокой

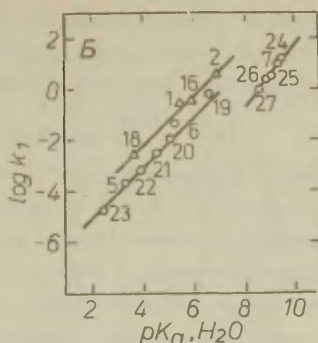
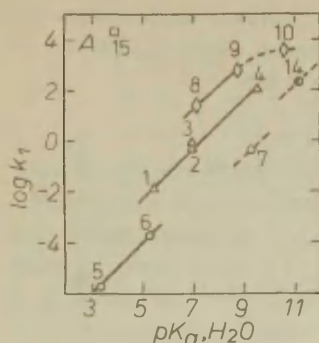


Рис.1. Зависимость  $\lg k_1$  от  $pK_a$  аминов для реакции аминолиза 4-толуолсульфобромидов в хлористом метиле (А) и нитробензоле (Б), 25°C. Нумерация точек отвечает табл.1. Кроме того: I6 - 5,6-диметилбензимидазол, I7 - 4(5)-фенилимидазол, I8 - 4(5)-бромимидазол; I9-23 -  $RC_6H_4NH_2$ : R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I9), 4-CH<sub>3</sub> (20), H (21), 4-Cl (22), 3-NO<sub>2</sub> (23); 24-27 -  $RC_6H_4CH_2NH_2$ : R = 4-OCH<sub>3</sub> (24), 4-Cl (25), 3-Cl (26), 3-NO<sub>2</sub> (27).

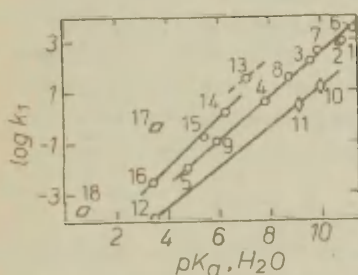


Рис.2. Зависимость  $\lg k_1$  от  $pK_a$  аминов для аминолиза

4-нитрофенилацетата в воде;  $\mu = I$  (KCl); 25°C I6

I - этиламин, 2 - пропиламин, 3 - метоксиэтиламин, 4 - карбоэтоксиэтиламин, 5 - ацилин, 6 - пиперидин, 7 - пиперазин, 8 - морфолин, 9 - пиперазин-Н<sup>+</sup>, 10 - хинуклидинол-3, 11 - ДАБЦО, 12 - ДАБЦОН<sup>+</sup>, 13 - имидазол, 14 - 4-метилпиридин, 15 - пиридин, 16 - никотинамид, 17 - N-окись 4-аминопиридина, 18 - N-окись пиридина.

реакционной способности циклических алифатических аминов в последнем случае. Однако, обработка данных для алифатических аминов, включая стерически затрудненные (табл. I, № 8-14<sup>\*</sup>), по уравнению Богаткова-Попова-Литвиненко<sup>17</sup>

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \frac{1}{2} E_n \quad (6)$$

приводит к таким же статистическим показателям корреляции (табл. 2, № I), что и в случае реакций аминолиза других субстратов при обязательном включении в корреляцию данных для хинуклидин-аминов (табл. 2, № II-IX). Из этого можно сделать вывод об отсутствии каких-либо "аномалий" в реакционной способности циклических алифатических аминов по отношению к сульфонильному атому серы.

Известно<sup>12,22</sup>, что корреляция основности аминов в воде и органических средах с параметром  $\sum \sigma^*$ , характеризующим индукционный эффект заместителей у атома азота, приводит к индивидуальным прямым для первичных, вторичных и третичных аминов. Это связывают с различным вкладом эффектов сольватации аммоний-катионов, отличающихся количеством N-H-связей, а также проявлением других эффектов, природа которых остается пока неясной.

Тот факт, что в изученных нами реакционных сериях первичные ароматические амины и третичные гетероароматические амины (имидазолы, пиридины) по реакционной способности занимают промежуточное положение между алифатическими аминами различных классов (рис. I), заставляет думать, что эффект поляризуемости вряд ли вносит сколько-нибудь заметный вклад в их реакционную способность. Сделанное нами ранее<sup>14</sup> заключение о значимости вклада этого эффекта в нуклеофильную реакционную способность ариламинов и имидазолов по отношению к сульфонильному центру следует считать недостаточно обосно-

\* Бензиламин (табл. I, № 7) из корреляции (6) выпадает ( $\Delta \lg k_1 = -2.7$ ). В литературе имеются указания на неудовлетворительную корреляцию данных по реакционной способности бензиламина и в некоторых других реакционных сериях (см., например,<sup>17</sup>).



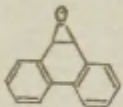
Таблица 2

Параметры корреляции по уравнению (6) <sup>а</sup> для реакционных серий, включающих наряду с другими аминами циклические алифатические амины.

Реакц. серия <sup>б</sup>	Амины, включенные в корреляцию <sup>в</sup>	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	R	$S_0$	$S_0, \%$	Лит.
I	8, 14, 15, 18, 20, 21, 23	$4.64 \pm 0.52$	$-1.42 \pm 0.53$	$1.50 \pm 0.21$	0.963	0.567	13.4	
II	12, 15, 20, 21, 23	$3.42 \pm 0.69$	$-2.49 \pm 0.76$	$1.42 \pm 0.32$	0.956	0.605	15.4	I8
III	2-5, 8-11, 22, 23, 25	$6.50 \pm 0.19$	$-1.12 \pm 0.09$	$0.59 \pm 0.18$	0.977	0.159	8.0	I6
IV	2-5, 8-11, 23, 24, 26	$5.31 \pm 0.28$	$-1.28 \pm 0.15$	$0.57 \pm 0.24$	0.955	0.274	10.5	I6
V	2-5, 8-11, 22-24	$7.26 \pm 0.60$	$-2.31 \pm 0.27$	$4.63 \pm 0.53$	0.967	0.61	8.1	I6
VI	2-5, 8-11, 22-24	$3.81 \pm 0.26$	$-1.96 \pm 0.12$	$3.84 \pm 0.23$	0.991	0.27	5.0	I6
VII	8, 9, 11, 20, 22, 23	$2.40 \pm 0.55$	$-1.33 \pm 0.24$	$2.98 \pm 0.47$	0.967	0.204	13.6	I9
VIII	14, 15, 17-19, 23	$0.58 \pm 0.36$	$-0.66 \pm 0.26$	$0.79 \pm 0.12$	0.968	0.245	11.1	20
IX	1, 2, 6-8, 12, 16, 20, 22	$1.61 \pm 0.24$	$-1.81 \pm 0.24$	$0.87 \pm 0.15$	0.952	0.254	15.2	21

<sup>а</sup> Необходимые для расчетов величины  $E_H$  и  $\sum \delta^*$  взяты из источников 7, 8, 9, 17;  $\sum \delta^*$  для № 4, 5, 10, 21, 22, 24 рассчитаны по уравнениям из 12 для первичных, вторичных и третичных аминов.

6

- I.  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ;
- II.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ ; катализ реакции с 3-хлоранилином, бензол,  $25^\circ\text{C}$ ;
- III.  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1.0$  (KCl),  $25^\circ\text{C}$ ;
- IV.  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1.0$  (KCl),  $25^\circ\text{C}$ ;
- V.  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1.0$  (KCl),  $25^\circ\text{C}$ ;
- VI.  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1.0$  (KCl),  $25^\circ\text{C}$ ;
- VII.  $\text{SO}_2-\text{SO}_2$ ; 60% водн. диоксан,  $25^\circ\text{C}$ ;
- VIII.  $\text{Cl}-\text{C}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ ; ацетон-вода (6:4 объемн.),  $45^\circ\text{C}$ ;
- IX. ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1.0$  (KCl),  $30^\circ\text{C}$ ;

В

1 - метиламин, 2 - этиламин, 3 - пропиламин, 4 - 2-метоксиэтиламин, 5 - этилендиамин- $\text{H}^+$ , 6 - диметиламин, 7 - бензиламин, 8 - пиперидин, 9 - пиперазин, 10 - пиперазин- $\text{H}^+$ , 11 - морфолин, 12 - триметиламин, 13 - диметилэтиламин, 14 - метилдиэтиламин, 15 - триэтиламин, 16 - N-метилпиперидин, 17 - N-этилпиперидин, 18 - N-метилморфолин, 19 - N-этилморфолин, 20 - хинуклидин, 21 - хинуклидон-3, 22 - хинуклидинол-3, 23 - 1,4-диазабицикло-[2,2,2]-октан (ДАБЦО), 24 - ДАБЦО- $\text{H}^+$ , 25 - пиридин, 26 - 4-метилпиридин.

ванным. Наличие индивидуальных бренстедовских корреляций на рис.1 связано, скорее всего, не с аномальной реакционной способностью аминов различных классов, а с их аномальной основностью в воде <sup>12,22</sup>.

Ряд реакционной способности аминов при замещении у карбонильного атома углерода (см. рис.2) связывают <sup>(23, с.85)</sup> с

наличием эффекта резонансной стабилизации, проявляющегося в случае ароматических и гетероароматических аминов за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия кратной C=O-связи субстрата с  $\pi$ -системой атакующего нуклеофила. Ясно, что вклад этого эффекта будет зависеть от структуры переходного состояния (реагентоподобное, продуктоподобное или близкое к тетраэдрическому интермедиату).

Данные рис.1А показывают, что N-окись ДИАП I<sup>3</sup> реагирует в  $\sim 10^9$  раз быстрее, чем ариламин и в  $10^7$  раз быстрее, чем пиридин равной основности. Это, как будто, дает основание говорить о "супернуклеофильности" N-окисей пиридина по отношению к сульфонильному атому серы в таком растворителе, как хлористый метилен. К сожалению, данные по реакционной способности N-окисей пиридина с другими субстратами, в частности производными карбоновых кислот в неводных средах отсутствуют. В литературе имеется единственный результат (23, с.79),<sup>24</sup> по скорости реакций N-окисей пиридина с 4-нитрофенилацетатом в воде. Отклонение точек в случае N-окисей пиридина и 4-аминопиридина от бренстедовской прямой, проведенной по данным для пиридиновых оснований, составляет всего лишь  $\sim 1$  и  $\sim 2$  логарифмических единицы, соответственно. Если последний результат действительно относится к нуклеофильной атаке N-окисей, а не к общесловесному катализу гидролиза, то он дает основание предположить, что большая часть "супернуклеофильности" N-окисей в изученной нами реакции (рис.1А) может быть связана с относительно большим увеличением основности N-окисей при переходе из воды в хлористый метилен по сравнению с азотистыми основаниями (например, пиридинами). Действительно авторы работ<sup>25,26</sup> наблюдали указанный эффект изменения соотношения основностей указанных классов оснований при переходе из воды в нитрометан и уксусный ангидрид и объяснили его большей десольватацией полярной молекулы N-окиси по сравнению с пиридиновым основанием по мере уменьшения сольватирующих свойств среды. Не исключено, однако, что наряду с этим дополнительный вклад в высокую реакционную способность N-окисей вносят и другие эффекты: полярность, большая стерическая доступность кислородного цент-

ра.

Данные рис.1А позволяют также сделать некоторые заключения о возможности проявления нуклеофильного катализа третичными аминами различных классов в реакциях ариламинолиза галогенангидридов арилсульфоновых кислот. В частности, они показывают, что при равной основности реакционная способность пиридинов и имидазолов на ~2 лог.ед., а циклических алифатических аминов более чем на 3 лог.ед. выше, чем ароматических аминов. Последнее позволяет утверждать, что для катализируемой указанными основаниями модельной реакции 4-толуолсульфобромида с 3-хлоранилином в условиях без накопления интермедиата 1-3,27 первое требование для проявления нуклеофильного катализа (23, с.61) выполняется во всем диапазоне изменения  $pK_a$  изученных катализаторов вплоть до слабо основных пиридинов с электроноакцепторными заместителями.

Наличие индивидуальных бренстедовских корреляций для аминов различных классов (рис.1) должно найти, по-видимому, отражение и в соответствующих зависимостях константы скорости обратного процесса  $k_{-1}$  и константы равновесия  $K_p$  (1) от  $pK_a$ .

Ранее были измерены константы равновесия образования бромидов N-толуолсульфонил -(4-диметиламино)пиридиния и -(N-метил)имидазолия в хлористом метиле методом ИК-спектроскопии<sup>28</sup>. В настоящей работе методом УФ-спектроскопии определены величины  $K_p$  для равновесного процесса (1) с участием третичных алифатических (табл.3, № 2,4,6) и гетероциклических (табл.3, № 3,5) аминов.

На рис.3 приведена зависимость  $\lg K_p$  от  $pK_a$ , построенная по данным табл.3. Она является единой для аминов различных классов (пиридины, N-метилимидазол, третичные алифатические амины) и описывается уравнением

$$\lg K_p = (-3.92 \pm 0.60) + (0.79 \pm 0.07)pK_a \quad (7)$$

$$s_0 = 0.18, \quad r = 0.985$$

Наличие единой корреляции (7) говорит о том, что эффекты стабилизации арилсульфониламмоний катионов  $ArSO_2B^+$  в такой среде, как хлористый метиле, аналогичны эффектам стабилизации

Таблица 3

Значения  $K_p$ , измеренные спектроскопическим методом, для реакции 4-толуолсульфобромидов с аминами различных классов, хлористый метилен, 25°C.

№ п/п	Нуклеофил	$pK_a, H_2O$	$K_p, л \cdot моль^{-1}$
1.	N-Метилимидазол	7.00	$41 \pm 3^{28}$
2.	N-Метилморфолин	7.38	$100 \pm 5$
3.	4-Морфолинопиридин	8.53	$810 \pm 20$
4.	ДАВЦО	8.80	$800 \pm 10$
5.	ДМАП	9.60	$9400 \pm 580$
6.	N-Метилпиперидин	9.86	$5700 \pm 70$

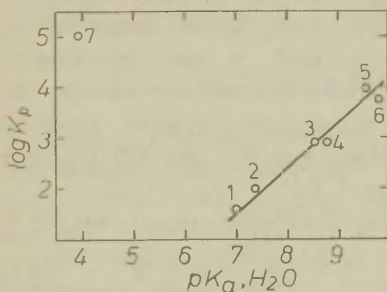


Рис.3. Зависимость  $lg K_p$  от  $pK_a (H_2O)$  для реакции 4-толуолсульфобромидов с аминами различных классов, хлористый метилен, 25°C. Нумерация точек соответствует табл.3, № 7 - N-окись 4-диметиламинопиридина <sup>13</sup>.

аммоний катионов  $BH^+$  в воде. Это согласуется с высказанными выше соображениями о причинах наличия индивидуальных бренстедовских прямых при сопоставлении реакционной способности аминов различных классов от основности (рис.1А).

В то же время известно <sup>29</sup>, что величины  $K_p$  для образования N-ацетилимидазольных катионов существенно выше тех, которые следуют из бренстедовской зависимости для процесса образования N-ацетилпиридиний катионов, что объясняется дополнительным вкладом эффекта резонансной стабилизации в величины  $lg K_p$  в отличие от величин  $pK_a$ . На различие в эффектах резонансной стабилизации катионов  $ArSO_2B^+$  и  $ArCOB^+$  (B - имидазолы, пиридины) мы указывали и ранее <sup>1</sup> на основании



косвенных данных, теперь этот факт подтвержден экспериментально.

Обращает на себя внимание, что величина  $K_p$  для образования интермедиата I, в котором в качестве В выступает N-окись ДМАП I<sup>3</sup>, существенно выше, чем это следует из ее основности в воде (рис.3). Отклонение от бренстедовской прямой для азотистых оснований составляет  $> 5$  логарифмических единиц, что по порядку величины приближается к отклонению от соответствующей прямой в случае реакционной способности ( $\sim 7$  логарифмических единиц, см. рис.1А). Это поддерживает наше предположение о том, что эффект поляризуемости, по-видимому, не вносит существенного вклада в нуклеофильную реакционную способность N-окиси (рис.1А). В противном случае константа равновесия  $K_p$  не должна столь существенно зависеть от природы основания из-за однонаправленного влияния эффекта поляризуемости на скорость прямой и обратной реакции. Скорее всего эффект поляризуемости не является основной, и тем более единственной причиной, более высокой каталитической активности N-окисей пиридина в реакциях переноса ацильной группы, протекающей в режиме без накопления интермедиата, как это постулировалось ранее в ряде наших работ<sup>27,30</sup>.

Высказанные выше соображения об эффектах стабилизации конечного состояния I в реакции (1) для аминов различных классов (рис.3), а также о причинах наличия индивидуальных бренстедовских корреляций в случае  $k_{-1}$  (рис.1) хорошо согласуются и с поведением  $\lg k_{-1}$  от  $pK_a$  (рис.4).

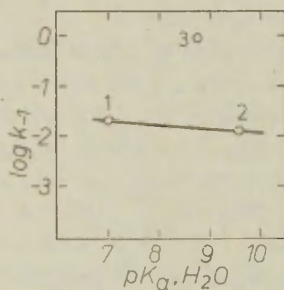


Рис.4. Зависимость  $\lg k_{-1}$  от  $pK_a (H_2O)$  для реакции распада интермедиата  $H_3CC_6H_4SO_2B^+ \cdot Br^-$ , хлористый метилен,  $25^\circ C$ .  
В: 1 - N-метилимидазол, 2 - ДМАП, 3 - ДАВЦО.

Более высокая реакционная способность интермедиата I, в котором В - ДАБЦО находится в соответствии с высказанными соображениями о наименьшей стабилизации указанных интермедиатов за счет эффектов сольватации в ряду других N-арилсульфониламмоний катионов.

Из проведенного анализа можно заключить, что более высокая каталитическая активность ( $k_B$ ) ДАБЦО по сравнению с пиридиновыми и имидазольными основаниями в процессе арилирования арилсульфогалогенидов в протоинертных средах <sup>1,3</sup>, протекающего в режиме без накопления интермедиата I ( $k_B = K_p \cdot k_2$ ), не может быть объяснена различием в стабильности сравниваемых в табл.3 ациламмониевых солей (величины  $K_p$ ), поскольку последняя изменяется пропорционально величинам  $pK_a$ . В связи с этим интересно изучить скорость медленной стадии нуклеофильного катализа - арилирования интермедиатов I, различающихся природой уходящей группы В.

### Экспериментальная часть

Приготовление реагентов и растворителя. Хлористый метилен очищали, как описано в <sup>31</sup>. Перед каждой серией опытов использовали исключительно свежеперегнанный растворитель. Его качество проверяли по отсутствию поглощения хлоргидрата ДМАП в УФ-спектре раствора ДМАП ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). В случае слабоосновных аминов ( $pK_a \leq 7-8$ ) приготавливали раствор амина более высокой концентрации, серию других растворов получали путем разбавления. В случае более основных аминов ( $pK_a \geq 8$ ) каждый кинетический опыт был выполнен с использованием индивидуально приготовленного раствора амина непосредственно перед измерением скорости. Эти предосторожности были предприняты во избежание возможных побочных процессов взаимодействия амина с растворителем, которые могут быть особенно выражены в случае циклических третичных аминов <sup>32</sup>. Хорошая воспроизводимость результатов и выполнение закона скорости (3) позволяет считать, что за время приготовления растворов и измерения скорости концентрация амина не изменяется. Лишь в случае хинуклидина (табл.1, № 10) у авторов нет полной уверенности в том, что побочный процесс полностью исключен

(наблюдалась худшая, чем в других опытах воспроизводимость от опыта к опыту), вследствие чего величина  $k_1$  для этой реакции может быть несколько занижена.

Все операции по приготовлению растворов сильных аминов и заполнению кювет спектрофотометра производили в боксе (осушитель  $P_2O_5$ ), заполненном азотом.

4-Толуолсульфобромид получали и очищали по <sup>33</sup>. N-Метилимидазол синтезировали по описанной методике <sup>34</sup>. Имидазол очищали по <sup>35</sup>. Хинуклидон-3, ДАБЦО и хинуклидин сублимировали в вакууме над металлическим натрием. Эти амины использовали сразу же после сублимации. ДМАП готовили и очищали, как описано <sup>36</sup>.

Амины (пиперидин, триэтиламин, N-метилморфин, метилдиэтиламин) предварительно выдержанные над щелочью, многократно перегоняли при обычном давлении в токе азота.

Методика кинетических измерений заключалась в регистрации убыли оптической плотности 4-толуолсульфобромиды при избытке амина в области  $\lambda = 281$  нм. Исключение представляет реакция с ДМАП, в случае которой наблюдение за скоростью вели по образующемуся продукту в области  $\lambda = 308$  нм. В случае аминов, реагирующих с умеренными скоростями ( $k_1 \leq 1$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), регистрацию проводили на спектрофотометре СФ-26, в остальных случаях (табл. I, §§ 4, 8-10, 14, 15) скорость измеряли методом остановленной струи на скоростном спектрофотометре СП-176. На примере реакции с N-метилимидазолом было показано, что ручная регистрация (низкие концентрации амина) и метод остановленной струи (высокие концентрации амина) в пределах ошибок измерений дают совпадающие результаты. Константа скорости псевдопервого порядка в случае процессов с участием первичных, вторичных и некоторых третичных аминов (табл. I, §§ 3, 4), рассчитанная по уравнению

$$k_H^{(1)} = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}, \quad (8)$$

остается постоянной по ходу процесса. Однако, для некоторых третичных аминов (табл. I, §§ 8-13)  $k_H^{(1)}$  уменьшается по ходу процесса. Это связано, по-видимому с неточностью опре-

деления величины  $D_{\infty}$ , вследствие неустойчивости образующихся N-арилсульфониламмониевых солей. Поэтому расчет в этом случае производили по методу начальных скоростей или путем восстановления нелинейной регрессии вида (8).

Константы равновесия образования интермедиата I, в котором В = ДАБЦО, N-метилморфолин и N-метилпиперидин (область концентраций  $1.3 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>), определяли по убыли оптической плотности 4-толуолсульфобромида (область концентраций  $1 \cdot 10^{-5} + 5.4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $\lambda$  286 нм,  $\epsilon = 3950 \pm 30$ ); когда в качестве В использовали ДМАП и 4-морфолинопиридин (концентрация  $1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) – по появлении оптической плотности интермедиата I в области 320 нм и 310 нм, соответственно. Предварительно были измерены коэффициенты молярной экстинкции интермедиата I (В = ДМАП,  $\lambda$  320 нм,  $\epsilon = 13200 \pm 450$ , В = 4-морфолинопиридин,  $\lambda$  310 нм,  $\epsilon = 22860 \pm 580$ ) в условиях, когда равновесие (1) полностью сдвинуто в сторону образования ациламмониевой соли (концентрация 4-толуолсульфобромида  $(1.0 + 8.5) \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, концентрация В =  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>).

Оптическую плотность измеряли сразу же после смешения растворов реагентов (через 1 мин). По времени между смешением растворов и первым измерением параллельные опыты были строго синхронизованы, поскольку плотность раствора не остается постоянной при выдерживании реакционной смеси во времени, видимо, вследствие гидролитического разложения образовавшегося интермедиата, что ведет к убыли концентрации 4-толуолсульфобромида.

Продукты реакции. Первичные и вторичные амины количественно образуют соответствующие амиды <sup>14</sup>.

Продукты взаимодействия 4-толуолсульфобромида с ДМАП <sup>37</sup> и N-метилимидазолом <sup>38</sup> выделены в условиях, аналогичных описанным. Они представляют белые кристаллические вещества, расплывающиеся на воздухе. С использованием мер предосторожности (в боксе с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) количественно ацилируют ариламины <sup>39</sup>.

Ациламмониевые соли на основе 4-толуолсульфобромида и третичных алифатических аминов выделить не удастся. На примере ДАБЦО было показано, что белый осадок, полученный после

сливания эквимолекулярных растворов амина и 4-толуолсульфобромида в сухом бензоле, представляет смесь бромгидрата и толуолсульфонатной соли амина. Эти продукты могли образоваться в процессе гидролиза образующейся ациламмониевой соли следами влаги за время синтеза, выделения и анализа продукта реакции.

## Л и т е р а т у р а

1. Л.М.Литвиненко, Д.С.Симаненко, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломоиченко, В.А.Савёлова, В.А.Дадали, ДАН СССР, 226, 1364 (1976).
2. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломоиченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, этот журнал, стр. 162.
3. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломоиченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, этот журнал, стр. 175.
4. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, Т.Д.Ковач, ЖОХ, 41, 2615 (1971).
5. Д.С.Симаненко, В.А.Дадали, Л.М.Литвиненко, Т.М.Зубарева, ЖОрХ, 16, 1732 (1980).
6. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, этот журнал, 5, 862 (1968).
7. А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, этот журнал, 14, 151 (1977).
8. Справочник химика, М.-Л., "Химия", 3, 956 (1964).
9. С.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь, этот журнал, 12, 267 (1975).
10. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, ЖОрХ, 2, 374 (1966).
11. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савёлова, Укр.хим.ж., 33, 57 (1967).
12. А.Ф.Попов, Ж.П.Пискунова. В сб. "Проблемы физико-органической химии", Киев, "Наукова думка", 3 (1978).
13. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, А.А.Яковец, ДАН СССР, 274, 1393 (1984).
14. Л.М.Литвиненко, В.Г.Заславский, В.А.Савёлова, В.А.Дадали, Д.С.Симаненко, Т.Н.Соломоиченко, ЖОрХ, 12, 1945 (1976).
15. T.C.Brince, R.Lopinski, J.Amer.Chem.Soc., 80, 2265 (1958).
16. W.P.Jencks, M.Gilchrist, J.Amer.Chem.Soc., 90, 2622 (1968).
17. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, этот журнал, 6,



ЮИИ (1969).

18. А.И.Кириченко. Автореф. канд. дисс., Донецк, 1971.
19. M. Chau, J.L.Kice, H.C.Margolis, J.Org.Chem., 43, 910 (1978).
20. R.Bacaloglu, T.Korodi, G.Ostrogovich, Rev.Roumaine Chim., 24, 1165 (1979).
21. P.Y.Bruice, T.C.Bruice, A.Yagi, D.M.Jerina, J.Am.Chem.Soc., 98, 2973 (1976).
22. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972); А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Л.М.Литвиненко, ДАН СССР, 226, 1121 (1976).
23. В.Дженкс. Катализ в химии и энзимологии, М., "Мир", 1972.
24. W.P.Jencks, J.Carriucolo, J.Amer.Chem.Soc., 82, 1778 (1960).
25. Б.А.Королев, Л.А.Осмоловская, К.М.Дрмаев, ЖОХ, 49, 898 (1979).
26. В.К.Кондратов, Е.Г.Новиков, ЖФХ, 45, 2224 (1971).
27. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, Л.М.Литвиненко, этот журнал, 9, 665 (1972).
28. Е.В.Титов, Р.А.Макарова, В.И.Рыбаченко, Л.Д.Гончарова, Теор. и эксперим.химия, 19, 116 (1983).
29. A.R.Fersht, W.P.Jencks, J.Amer.Chem.Soc., 92, 5432(1970).
30. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, ДАН СССР, 177, 127 (1967).
31. Т.Н.Соломойченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, И.М.Кожемякина, Журн.прикл. спектроскопии, 41, 164 (1984).
32. A.Vincze, L.Gefen, Israel Journal of Chemistry, 17, 236 (1978).
33. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, В.А.Савёлова, Т.И.Кричевцова, ЖОХ, 34, 3730 (1964).
34. P.C.Iocelyn, J.Chem.Soc., 1957, 3305 (1957).
35. Д.С.Симаненко, Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, ЖОрХ, 10, 1308 (1974).
36. D.Jerchel, H.Fisher, K.Thomas, Chem.Ber., 89, 2921 (1956).
37. В.А.Дадали, В.Г.Заславский, С.А.Лапшин, В.А.Савёлова, Д.С.Симаненко, Т.Н.Соломойченко. В сб. Реактивы и особобо чистые вещества, М., НИИТЭХИМ, в.1, 3 (1979).

38. C.Jozefczak, G.Bram, M.Vilkas, C.R.Acad.Sc. Paris, C.,  
271, 553 (1970).
39. И.А.Белоусова, В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, В.Н.Матвиен-  
ко, МорХ, 15, 1947 (1979).

# НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВА- НИЯ АМИДОВ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

Кинетика и механизм второй стадии

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко,

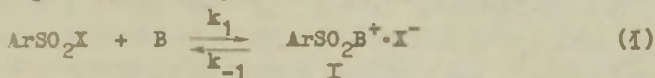
В.Г.Заславский, И.М.Кожемякина

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г.Донецк, 340114

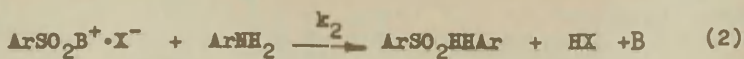
Поступило 10 апреля 1985 г.

Изучена скорость бимолекулярного взаимодействия интермедиатов  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{B}^+\cdot\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$  (В: 1 - 4-диметиламинопиридин, 2 - 4-морфолинопиридин, 3 - N-метилимидазол, 4 - 1,4-дизабицикло-[2,2,2]-октан) с 3-нитроанилином в хлористом метиле при 25°C. Сопоставление  $\lg k_2$  с  $\text{pK}_a$  отщепляемого основания В ( $\text{H}_2\text{O}$ , 25°C) приводит к прямой с  $\beta = -0.51 \pm 0.07$  для № 1-3 и отклонением от нее № 4 ( $\Delta \lg k_2 = +3.3$ ). Сделано заключение о меньшей стабилизации интермедиата № 4 за счет эффектов сольватации по сравнению с интермедиатами № 1-3. Обсуждены причины более низкой реакционной способности оксипиридиниевых интермедиатов (В - N-окись 4-диметиламинопиридина) по сравнению с пиридиниевыми аналогами ( $\Delta \lg k_2 = -2.6$ ).

В предыдущем сообщении <sup>1</sup> был обсужден вопрос о влиянии природы третичных аминов В на скорость ( $k_1$ ) и равновесие ( $K_D$ ) образования интермедиатов I



Для понимания особенностей проявления нуклеофильного катализа в реакции ариламинолиза производных арилсульфоновых кислот по сравнению с аналогичными процессами замещения у карбонильного атома углерода <sup>2</sup> представлялось интересным изучить скорость медленной стадии (2) в зависимости от природы уходящей в I группы В



Известно <sup>3</sup>, что ариламинолиз интермедиатов  $\bar{\text{I}}$  (B = 4-диметиламинопиридин, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl, Br) является многопоточным процессом, включающим кроме бимолекулярного взаимодействия тримолекулярные маршруты: катализ свободным основанием и анионом ионно-парного интермедиата  $\bar{\text{I}}$ . Однако, если X = SO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, вклад каталитических маршрутов в общую скорость пренебрежимо мал.

Использование ангидридов арилсульфоновых кислот в качестве субстрата приводит к существенному увеличению константы равновесия процесса (1). Так оценка K<sub>p</sub> по <sup>1,4,5</sup> образования солей  $\bar{\text{I}}$  (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = SO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) дает следующие величины: B = 4-диметиламинопиридин (ДМАП) > 10<sup>5</sup>, 1,4-диазабигидро[2,2,2]-октан (ДАБЮ) > 10<sup>4</sup>, N-метилимидазол > 400.

В связи с изложенным нами была изучена кинетика взаимодействия интермедиатов  $\bar{\text{I}}$ , в которых Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, B = ДМАП, 4-морфолинопиридин, N-метилимидазол и ДАБЮ, с 3-нитроанилином в хлористом метиле, 25°C. Использование в качестве субстрата более реакционноспособного 4-хлорбензолсульфонового ангидрида <sup>6</sup> должно приводить к еще более высоким величинам констант равновесия K<sub>p</sub> в сравнении со сделанными выше оценками для бензолсульфонсвого ангидрида.

#### Результаты кинетических измерений

Интермедиаты  $\bar{\text{I}}$  получали *in situ* сливанием растворов 4-хлорбензолсульфонового ангидрида и соответствующего основания B. В УФ-спектре смеси ангидрида с 4-диметиламино- и 4-морфолинопиридином (рис.1) при соотношении реагентов 1:1 появляется длинноволновая полоса, отнесенная к спектру интермедиата. <sup>7</sup> При смешении растворов ангидрида с N-метилимидазолом и ДАБЮ не происходит четкого разделения полос поглощения реагентов и образующегося продукта, хотя в спектре наблюдаются существенные изменения. Однако, из приведенных выше оценочных значений K<sub>p</sub> (> 10<sup>4</sup> для ДАБЮ и > 400 для N-метилимидазола) следует, что при используемых в кинетиче-

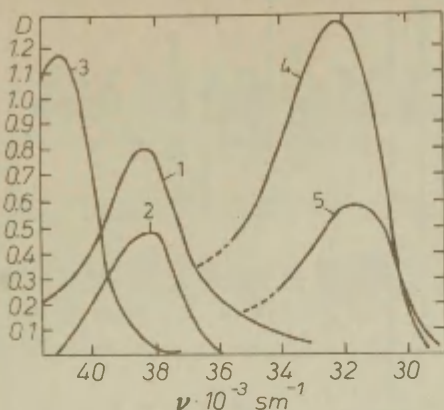


Рис. 1. УФ-Спектры исходных реагентов и продуктов их взаимодействия, полученных *in situ*,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

- 1 - ДМАП,  $c \approx 6 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ;  
 2 - 4-морфолинопиридин,  $c \approx 6 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ;  
 3 -  $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO})_2\text{O}$ ,  $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ;  
 4 -  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ ,  
 $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ;  
 5 -  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_2)_4\text{O-4}$ ,  
 $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ .

ских измерениях концентрациях ангидрида и основания происходит практически количественное накопление интермедиата.

Скорость реакции I с 3-нитроанилином изучали по убыли последнего в условиях псевдомолекулярности (избыток I). Концентрационные соотношения между ангидридом и основанием В при образовании I *in situ* представлены в табл. I.

Во всех случаях скорость реакции описывается уравнением

$$k_H = k_2[I] \quad , \quad (3)$$

где  $k_H$  (с $^{-1}$ ) - константа скорости псевдопервого порядка;



Таблица 1

Концентрационные условия изучения скорости взаимодействия  
интермедиатов  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{B}^+\cdot\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$  (I) с 3-нитроани-  
лином и константы скорости  $k_2$ , хлористый метилен,  $25^\circ\text{C}$ .

№ п/п	В	$[\text{ArSO}_2\text{X}] \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{B}] \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{I}] \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	$k_H \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^2$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1.	4-Диметиламинопиридин	6.25	6.25	6.25	0.289	0.463
		12.5	12.5	12.5	0.853	0.680
		14.3	14.3	14.3	1.12	0.781
		16.6	16.6	16.6	1.23	0.742
		30.5	30.5	30.5	1.77	0.580
2.	4-Морфолинопиридин					$0.649 \pm 0.061$
		3.7	3.7	3.7	1.33	3.59
		7.4	7.4	7.4	2.88	3.89
		14.8	14.8	14.8	5.54	3.74
		29.7	29.7	29.7	8.75	2.95
						$3.54 \pm 0.21$

табл. I (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7
3.	1,4-Диазабицикло- [2,2,2]-октан	1.52	1.52	1.52	716	4710
		5.35	1.52	1.52	800	5260
		10.7	1.52	1.52	532	3510
		15.0	1.52	1.52	632	4160
		21.4	1.52	1.52	756	4970
		25.0	1.52	1.52	494	3250
		30.0	1.52	1.52	434	2860
						4100 ± 300
4.	N-Метилимидазол	15.0	15.0	15.0	26.7	17.8
		30.0	30.0	30.0	56.6	18.9
		5.0	30.0	5.0	6.41	12.8
		0.49	1.48	0.49	0.738	15.1
		0.50	20.0	0.50	0.665	13.3
		0.49	11.6	0.49	0.706	14.4
		0.49	29.2	0.49	0.833	17.0
		0.49	14.6	0.49	0.751	15.3
						15.6 ± 0.8

$k_2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) - константа скорости бимолекулярного взаимодействия  $\bar{I}$  с амином.

Анализ величин  $k_2$  в зависимости от  $pK_a$  уходящей в  $\bar{I}$  группы В приведен на рис.2. Как видно удовлетворительная

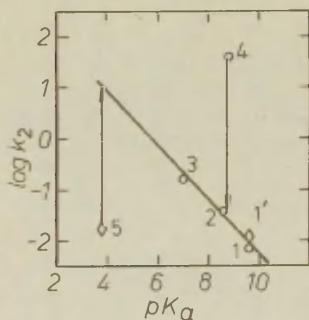


Рис. 2.

Зависимость  $\lg k_2$  от  $pK_a$  ( $H_2O$ ,  $25^\circ C$ ) для реакции интермедиатов 4- $ClC_6H_4SO_2B^+ \cdot SO_3C_6H_4Cl$ -4 (ПП I-4) и  $C_6H_5SO_2B^+ \cdot SO_3C_6H_5$  (ПП I',5) с 3-нитроанилином в хлористом метиле,  $25^\circ C$ .

В: 1 и 1' - ДМАП, 2 - 4-морфолинопиридин, 3 - N-метилимидазол, 4 - ДАБЮ, 5 - N-окись ДМАП.

корреляция имеет место, когда в качестве В выступают пиридины и N-метилимидазол.

$$\lg k_2 = (2.85 \pm 0.64) + (-0.52 \pm 0.08)pK_a \quad (4)$$

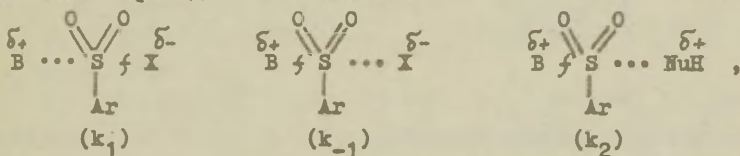
$$r = 0.990, \quad S_0 = 0.141, \quad n = 3$$

ДАБЮ отклоняется от этой прямой на 3.3 логарифмических единицы в сторону больших скоростей. Таким образом, как при атаке на сульфонильный атом серы ( $k_1$  в (1))  $\bar{I}$ , так и при отщеплении от интермедиата в обратном процессе ( $k_{-1}$  в (1))  $\bar{I}$  и в процессе взаимодействия с ариламином ( $k_2$ , рис. 2) при равной основности циклические алифатические амины более реакционноспособны, чем пиридины и имидазолы.

В  $\bar{I}$  мы отмечали, что в отличие от реакционной способности константа равновесия процесса (1)  $K_p$  описывается единой бренстедовской прямой, на которую укладываются данные для гетероароматических и третичных алифатических аминов. Из этого следует, что эффекты, обеспечивающие стабилизацию катиона  $ArSO_2B^+$ , аналогичны эффектам стабилизации катиона  $BH^+$ . Следовательно, сопоставление  $\lg k_2$  с  $pK_a$  (рис. 2) дает тот же качественный результат, что и сопоставление  $\lg k_2$  с

$\lg K_p$ . Из этого и соображений, изложенных в I, следует, что более высокая скорость отщепления ДАБЮ в процессах  $k_2$  и  $k_{-1}$  связана с меньшей стабилизацией соответствующего интермедиата I за счет эффектов сольватации по сравнению с катионами, образованными из других аминов, в частности гетероароматических.

Таким образом, из данных, полученных здесь и в предыдущем сообщении I, можно сделать вывод о том, что наличие индивидуальных бренстедовских прямых при сопоставлении скоростей атаки аминов  $k_1$  в (1) и скоростей их отщепления [ $k_{-1}$  в (1) и  $k_2$  в (2)] обеспечивается, в основном, различием в эффектах сольватации катионов  $BH^+$  ( $pK_a$ ) или  $AgSO_2B^+$  ( $\lg K_p$ ) в зависимости от природы амина (первичный, вторичный или третичный, ароматический или гетероароматический и т.д.). Эти различия в сольватации, однако, в существенной мере стираются в переходных состояниях типа

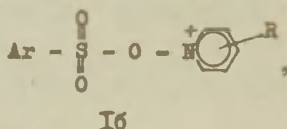
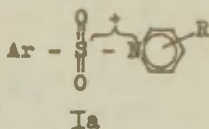


в которых атом азота в В несет лишь частичный положительный заряд в отличие от  $BH^+$  или  $AgSO_2B^+$ .

Полученные в настоящем сообщении данные позволяют также сделать заключение, что более высокая каталитическая активность  $k_B$  аминов хинуклидинового ряда по сравнению с пиридинами и имидазолами равной основности в реакции арил-аминолиза галогенангидридов арилсульфоновых кислот, протекающей в режиме без накопления интермедиатов нуклеофильного катализа ( $k_B = K_p \cdot k_2$ )<sup>2,11,12</sup>, связана в основном, с различием в реакционной способности соответствующих интермедиатов в медленной стадии  $k_2$  (2), а не с различием в их термодинамической стабильности  $K_p$  (1).

Обращает на себя внимание тот факт, что N-окись 4-диметиламинопиридина отщепляется из соответствующего интермедиата заметно медленнее, чем следует из бренстедовской корреля-

ции (4) \*. В то же время, как отмечалось в <sup>1</sup>, на стадии атаки на 4-толуолсульфобромид N-окись намного более реакционноспособна, чем пиридины и имидазолы равной основности. Существенно выше ( $> 10^5$  раз) и константа равновесия образования указанного оксипиридиниевого интермедиата <sup>1</sup>. Эти факты говорят о том, что эффекты, ответственные за наличие индивидуальных бренстедовских корреляций в случае  $k_1$  и  $k_2$  для N-окисей иные, чем в случае аминов различных классов. Так отклонение точки № 5 на рис.2 вниз от бренстедовской прямой может быть связано с относительно большим увеличением основности N-окисей пиридина по сравнению с пиридиновыми основаниями при переходе из воды в хлористый метилен (ср. <sup>13</sup>). Не исключено, что имеет место и различие в электронных эффектах стабилизации катионов пиридиния (Ia) и оксипиридиния (Iб)



связанное с удалением положительного заряда от электрофильного электронодефицитного центра в случае Iб.

### Экспериментальная часть

Хлористый метилен очищали, как описано в <sup>14</sup>. 4-Хлорбензолсульфангидрид <sup>15</sup>, 4-диметиламинопиридин <sup>16</sup>, 1,4-диазабикло-[2,2,2]-октан <sup>1</sup> синтезировали и очищали как описано ранее. 4-Морфолинопиридин синтезировали как в <sup>17</sup>.

Методика кинетических измерений заключалась в регистрации убыви оптической плотности 3-нитроанилина в области  $\lambda = 365$  нм в условиях псевдомономолекулярности на спектрофотометре СФ-26. Наблюдаемые константы скорости рассчиты-

\* Этот интермедиат  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{ONC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-4}]\cdot\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (рис.2, № 5) отличается от интермедиатов, участвующих в реакциях № 1-4 (рис.2), не только природой основания В, но и структурой ацильной части и противоиона. Однако, точка № 1', относящаяся к соответствующему пиридиниевому интермедиату (ср. с № 1), показывает, что влияние структурных изменений в субстрате и анионе несущественно сказывается на его реакционной способности.



вали как в <sup>1</sup>.

## Литература

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломойченко, А.А.Яковец, И.М.Кожемякина, Л.А.Плотникова, этот журнал, стр. 183.
2. Л.М.Литвиненко, Д.С.Симаненко, В.Г.Заславский, Т.Н.Соломойченко, В.А.Савёлова, В.А.Дадали, ДАН СССР, 226, 1364 (1976).
3. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 7, 1499 (1981).
4. Е.В.Титов, Р.А.Макарова, В.И.Рыбаченко, Л.Д.Гончарова, Теор. и эксп.химия, 19, 116 (1983).
5. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, А.А.Яковец, ДАН СССР, 274, 1393 (1984).
6. Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, И.В.Шпанько, Л.М.Литвиненко, этот журнал, II, 207 (1974).
7. И.А.Белоусова, В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, В.Н.Матвиенко, ЖОрХ, 15, 1947 (1979).
8. Л.М.Литвиненко, В.Г.Заславский, В.А.Савёлова, В.А.Дадали, Д.С.Симаненко, Т.Н.Соломойченко, ЖОрХ, 12, 1945 (1976).
9. А.Ф.Попов, Ж.П.Пискунова. В сб. "Проблемы физико-органической химии", Киев, Наукова думка, 3 (1978).
10. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972); А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Л.М.Литвиненко, ДАН СССР, 226, 1121 (1976).
11. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, этот журнал, стр. 162.
12. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, этот журнал, стр. 175.
13. Е.А.Королев, Л.А.Осмоловская, К.М.Думаев, ЖОХ, 49, 898 (1979).
14. Т.Н.Соломойченко, В.Г.Заславский, Т.В.Ведь, И.М.Кожемякина, Журн.прикл. спектроскопии, 41, 164 (1984).
15. N.N.Christensen, Chem.Scand., 15, 1507 (1963).
16. D.Jerchel, H.Fisher, K.Thomas, Chem.Ber., 89, 2921 (1956).
17. D.Jerchel, L.Jacob, Chem.Ber., 91, 1266 (1958).

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗИЛОВОГО И АЛЛИЛОВОГО СПИРТОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Я.М.Васютын, В.А.Жуковский, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг  
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,  
г.Львов; Львовский политехнический институт.

Поступило 12 апреля 1985 г.

Изучено влияние растворителей на ИК-спектр бензилового и аллилового спиртов. Применением полипараметрового уравнения МСЭ установлено определяющее влияние на величину сдвига  $\Delta \nu_{\text{ОНспирта}}$  основности среды и в незначительной степени неспецифической сольватации, связанной с поляризационным эффектом.

Взаимная пропорциональность сдвигов ИК-полос  $\nu_{\text{Х-Н}}$  Х-Н кислот в одинаковых растворителях известна давно. Количественно пропорциональность сдвигов  $\nu_{\text{ОН}}$  под влиянием растворителей показано в<sup>1</sup>, при сопоставлении величин сдвигов полос ОН спиртов и фенолов с взятыми в качестве стандарта сдвигами полосы ОН фенола в среде  $\text{CCl}_4$  (так называемыми основностями "В") получены высокие значения коэффициентов корреляции  $R = 0,98 \pm 0,09$

$$\Delta \nu_{\text{НХ}}^{\text{CCl}_4} = a + b \Delta \nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4} \approx a + bV$$

Этот вывод был подтвержден в работах других авторов для спиртов различного строения, в т.ч. фторированных<sup>2, 3</sup>, а также гидроперекисей<sup>4</sup>.

Величина коэффициентов углового наклона  $b$ , характеризующая чувствительность ИК-полосы ОН данного соединения к влиянию растворителя, приближенно пропорциональна величине  $pK$  кислотной диссоциации данных Х-Н кислот<sup>1, 4</sup>, а коэф-

фициент  $a$  — в большинстве случаев близок к 0.

Однако рассмотрение более обширного материала по влиянию растворителей на сдвиги ИК-полос ОН различных спиртов показало, что в ряде случаев имеются отклонения от линейной связи их с основностью среды  $B$  и, как следствие, степень связи этих величин низкая — возможно понижение  $R$  до 0,91–0,97<sup>5</sup>. Особенно заметны отклонения для спиртов с низкой кислотностью или стерически затрудненных, а также в области деформационных колебаний.

Степень связи можно однако повысить посредством применения уравнений ЛСЭ, учитывая другие виды взаимодействия растворителя с спиртом, в первую очередь неспецифическую сольватацию, обусловленную поляризуемостью среды<sup>5</sup>, что однако желательно подтвердить на большем числе примеров.

Влияние среды на положение ИК-полосы ОН бензилового спирта до настоящего времени не исследовалось; в то же время, это вещество представляет собой интерес из-за своего ароматического характера, обуславливающего повышенные значения как поляризуемости так и кислотности, промежуточной между  $n$ -алканами и фенолами: расчетное  $pK$  15,6 по сравнению с 16–17 для спиртов, 10 — для фенолов, 12,6 ± 12,8 — для гидроперекисей.

Для исследования брали образец свежеперегнанного бензилового спирта с т. кип. 92,5 — 93,5°/10 мм.рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,5396. Растворители применялись свежеперегнанные, их физико-химические свойства соответствовали справочным данным. Спектры снимали в области 3700–3200  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре ИКС-14А с призмой LiF при 20–22°C. Калибровка прибора проводилась по спектрам поглощения полистирола и паров воды. Концентрация бензилового спирта в сильно основных растворителях была 0,01 моль/л, а концентрация донора в 10–25 раз больше. Растворы готовились в  $\text{CCl}_4$ . В слабоосновных растворителях концентрация бензилового спирта — 0,2 моль/л при соотношении растворитель —  $\text{CCl}_4$  1:1. При записи спектров в кюветах сравнения находился раствор донора такой же концентрации в  $\text{CCl}_4$ .

Полученные результаты представлены в таблице.

Сдвиги полос  $\bar{\nu}_{OH}$  см<sup>-1</sup> бензилового и аллилового спиртов в растворителях и основности  
В см<sup>-1</sup> по<sup>6</sup>

№ :	Растворитель :	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ : PhCH <sub>2</sub> OH	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ : CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH :	В :	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ : расчетное:	$\Delta \Delta \bar{\nu}$
1.	Бромформ	15		32	21,0	-6
2.	Тетрахлорэтан	18		40	15,5	+2,5
3.	п-Хлортолуол	23		41	21,4	+1,6
4.	м-Бромтолуол	28		53	31,4	-3,4
5.	Бромистый этил	38		79	39,3	-1,3
6.	Толуол	41		58	30,9	+10,1
7.	O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88		158	92,4	-4,4
8.	Бутилацетат	96		158	88,4	+7,6
9.	Этилацетат	101		181	101,7	-0,7
10.	Ацетон	123		224	128,5	-5,5
11.	Диоксан	145		237	142,0	+3,0
12.	Дибутиловый эфир	163		285	171,5	-8,5
13.	Диметилформамид	168	169	291	177,7	-17,7
14.	Тетрагидрофуран	172	165	287	173,2	-1,2
15.	N-Метилпирролидон	204		357	223,3	-19,3
16.	Трибутилфосфат	222	209	336	206,6	+15,4
17.	Диметилсульфоксид	247	236	362	227,3	-19,8

При сопоставлении величин сдвигов полос  $\nu_{\text{OH}}$  C6H5CH2OH с основностью растворителей В наблюдается удовлетворительная линейность (рис. I) - в сторону от прямолинейной зависимости уходят только значения  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  для наиболее основных растворителей трибутилфосфата и диметилсульфоксида.

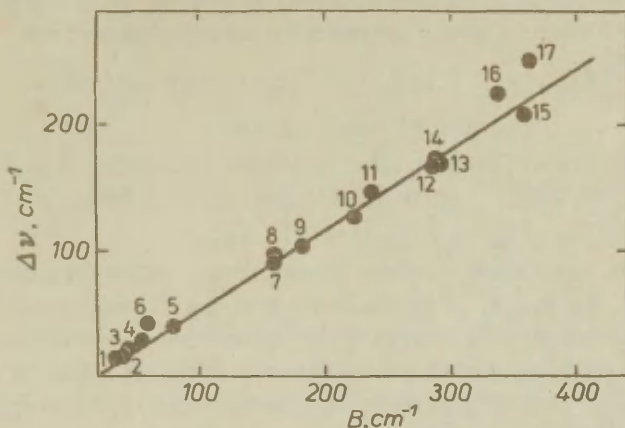


Рис. I. Зависимость ИК-полосы OH бензилового спирта от основности растворителя.

Обобщение результатов по методу наименьших квадратов получено уравнение высокой степени связи:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = -(6,93 \pm 4,88) + (0,632 \pm 0,022)B; \quad n=17, \quad R=0,991 \\ S=10,65$$

Применение пятипараметрового уравнения ЛСЭ, учитывающего, кроме параметров специфической и неспецифической сольватации по Коппелю-Пальму<sup>6</sup>, также и плотность энергии когезии растворителей<sup>4, 5</sup> не приводит к заметному повышению степени связи, однако позволяет оценить значимость влияния отдельных сольватационных факторов. Для 13 растворителей, для которых имеются необходимые характеристики, получено уравнение с  $R=0,993$ , при  $r$  по основности 0,987, причем незначимыми оказываются факторы электрофильной сольватации (в соответствии с кислотным характером



$\text{PhCH}_2\text{OH}$ ) и плотности энергии когезии. Исключение этих двух членов из уравнения регрессии позволило провести повторный расчет для всех 17 точек, показавший добавочно незначимость полярности среды. Окончательно установлено, что при определяющем влиянии на величину сдвига  $\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}$  основности среды желательно также учитывать влияние неспецифической сольватации, связанной с поляризационным эффектом, хотя коэффициент корреляции по этому параметру крайне незначителен

$$r = 0,430, \Delta \bar{\nu}_{\text{OH}} = -48,11 + 141,1 (n^2 - 1) / (n^2 + 2) + 0,650 B$$

$$n = 1,7, R = 0,992, S = 10,5$$

В таблице приведены для сравнения значения  $\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}$ , рассчитанные по этому уравнению, а также их отклонения от эксперимента:  $\Delta \Delta \bar{\nu}_{\text{OH}} = \Delta \bar{\nu}_{\text{эксп.}} - \Delta \bar{\nu}_{\text{расч.}}$

Как видно, при общем хорошем совпадении, максимальные отклонения, до  $20 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаются для нескольких сильноосновных растворителей. Величина коэффициента чувствительности  $\bar{\nu}_{\text{OH}}$  от основности однопараметрового уравнения, " $b$ " = 0,632 при  $\text{pK} = 15,6$  удовлетворительно приближается к прямолинейной зависимости  $b = f(\text{pK})^4$ .

Нами были изучены также сдвиги  $\bar{\nu}_{\text{OH}}$  в некоторых растворителях для аллилового спирта, близкого по электронной структуре к бензиловому спирту. Как видно из данных таблицы, величины  $\bar{\nu}_{\text{OH}}$  для обоих спиртов существенно не отличаются между собой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Коппель, А. И. Пав. Реакц. способн. орган. соед. II, № 1, с. 121-138 (1974).
2. А. В. Иогансен, В. В. Рассадин, Н. П. Сорокина. Журн. прикл. спектр., 32, вып. 6, с. 1089-1095. (1980).
3. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, В. М. Фурман, В. П. Глазунов, С. Е. Одинокоев. Журн. прикл. спектр., 33, вып. 2, с. 302-308 (1980).

4. Р.Г.Макитра, В.Я.Жуковский, Я.Н.Пириг, Б.И.Черняк. Журн. прикл.спект., 36, вып.6, с.961-968 (1982).
5. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг. Укр.хим.ж., 50, вып.7, с.763-767 (1984).
6. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 360 с. (1977).

УДК 541.133.08

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ  
ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ В ИЗОАМИЛОВОМ СПИРТЕ

Х. Куура, М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа,  
Тартуский государственный университет,  
202400 г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 6 июня 1985 г.

Приведены результаты дифференциально-кондуктометрических измерений влияния некоторых неэлектролитов на электропроводность растворов хлористого лития в изоамиловом спирте. Вычислены специфические объемы переструктурирования растворителя  $V_s$  для молекул исследованных неэлектролитов.

Обсуждена разница в поведении величин  $V_s$  для гидроксильных и апротонных соединений, соответственно.

В ряде статей<sup>1-5</sup> приведены результаты дифференциально-кондуктометрических исследований влияния неэлектролитов на электропроводность и структуру растворов электролитов в воде и в этаноле. В данном сообщении представлены результаты аналогичных измерений в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте.

В дифференциальной кондуктометрии<sup>6</sup> определяется изменение удельной электропроводности  $I$  л раствора электролита на  $I$  моль добавляемого исследуемого неэлектролита. Эту величину

$$\gamma = \frac{k \cdot 10^3}{c_s} \left( \frac{1}{R_o + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right) \quad (1)$$

можно назвать молярной дифференциальной электропроводностью исследуемого вещества в данном растворе электролита. В последней формуле  $k$  обозначает постоянную измерительной ячейки (в  $\text{см}^{-1}$ ),  $c_s$  -- концентрацию добавки исследуемого вещества (в моль/л), а  $R_0$  и  $R_x$  -- сопротивления раствора до и после добавления этого вещества, соответственно (в омах).

$\Delta R$  является поправочным членом, который учитывает изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением.

Нами показано<sup>2, 7</sup>, что в рамках структурной теории растворов электролитов<sup>2, 7</sup> величина  $\gamma$  пропорциональна удельной электропроводности данного раствора электролита:

$$\gamma = V_s \cdot \kappa \quad (2)$$

Множитель  $V_s$  является характерным для данного добавляемого в раствор вещества и описывает его влияние на структуру раствора. Для одной молекулы добавки она численно соответствует тому объему вокруг этой молекулы, где статистически усредненно происходит полная перестройка структуры растворителя (либо образование полностью упорядоченной структуры, либо полное его уничтожение).

### Экспериментальная часть

Метанол (марки "ч") был очищен путем фракционной дистилляции. Использовалась фракция с т.к.  $65,0^\circ \text{C}$  (760 мм Hg) плотностью  $d_{25}^{25} = 0,7962 \text{ г/см}^3$  и показателем преломления  $n_D^{20} = 1,3312$ . Этанол (марки "ч.д.а.") был осушен на окиси кальция и перегнан. Использовалась фракция с т.к.  $78,4^\circ \text{C}$  (760 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 0,7898$ . Изобутиловый спирт (марки "ч") был очищен путем фракционной дистилляции. Использовалась фракция с т.к.  $107,5^\circ \text{C}$  (760 мм Hg),  $d_{25}^{25} = 8019$  и  $n_D^{20} = 1,3960$ . Изоамиловый спирт (марки "ч") был также очищен путем фракционной дистилляции. Использовалась фракция с т.к.

---

\*Концентрация добавки, реально используемая в экспериментах, мала ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  моль/л), чтобы элиминировать возможно нелинейный характер зависимости изменения удельной электропроводности  $\Delta \kappa$  от его концентрации.

130,5° С (760 мм Hg),  $d_{25}^{25} = 0,8123$  и  $n_D^{20} = 1,4080$ .

Диметилсульфоксид (марки "ч.д.а.") был осушен на окиси бари и дважды перегнан над  $\text{CaH}_2$  в атмосфере аргона. Использовалась фракция с т.к. 64,0° С (6 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 1,10105$ .

Ацетонитрил (марки "ч.д.а.") был обработан с КОН и перегнан. Главная фракция подвергалась обработке с  $\text{CaH}_2$  и последующей перегонке. Использовалась фракция с т.к. 81,5° С (760 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 0,7791$ . Диоксан (марки "ч.д.а.") был обработан с HCl и КОН, осушен и перегнан над натрием. Использовалась фракция с т.к. 101,5° С и  $d_4^{20} = 1,0329$ . В качестве препарата жидкой воды использовался деионизованный бидистиллят.

Дифференциально-кондуктометрические измерения были проведены на ранее описанной аппаратуре<sup>6</sup>. Все измерения проводились при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , поддерживаемой с точностью  $\pm 0,001^\circ$ . Для предотвращения поглощения воды из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с окисью кальция.

Постоянная ячейки была  $19,40 \text{ см}^{-1}$ . Для измерения сопротивления более разбавленных растворов с малым значением удельной электропроводности использовалось постоянное параллельное сопротивление ( $R_{\text{п}} = 9907,0 \Omega$ ) к измерительной ячейке. Величины  $Y$  вычислялись согласно формуле (I). Эффект разбавления учитывался согласно ранее приведенной схеме расчета исходя из эквивалентной<sup>4</sup> электропроводности соответствующего раствора электролита.

### Обсуждение результатов

Вычисленные по формуле (I) значения  $Y$  для разных неэлектролитов в широком интервале изменения концентрации хлористого лития в изоамиловом спирте приведены в табл. I—4. Результаты обработки этих данных методом наименьших квадратов согласно уравнению

$$Y = V_S x + a_0, \quad (2a)$$

(где  $a_0$  — маленький отрезок ординаты, учитывающий возможную собственную электропроводность добавки) приведены в табл. 5. Примеры линейных зависимостей ( $2^a$ ) для некоторых



неэлектролитов приведены на рис. 1. Статистические параметры соблюдения этих линейностей хорошие (коэффициент корреляции  $r > 0,99$ , стандартное отклонение  $s < 10$  единиц  $Y$  для большинства исследованных соединений). Все исследованные неэлектролиты имеют отрицательные значения объемов  $V_s$ . Согласно структурной теории растворов<sup>7</sup> такие вещества являются тогда структуру-разрыхляющими в растворах изоамилового спирта. Из опубликованных ранее данных<sup>5</sup> сделан вывод о монотонной зависимости  $V_s$ -параметров от собственных объемов молекул

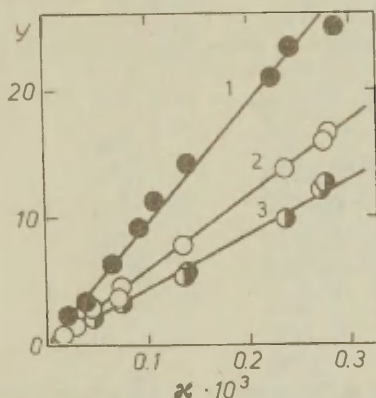


Рис. 1. Зависимость молярных дифференциальных электропроводностей  $Y$  от удельной электропроводности раствора хлористого лития в изоамиловом спирте для ацетонитрила (1), воды (2) и этанола (3).

неэлектролита в водных и этанольных растворах электролитов. В растворах хлористого лития в изоамиловом спирте наблюдается такая же регулярность для  $V_s$ -параметров гидроксильных добавок (см. рис. 2). В хорошем приближении эту регулярность можно представлять как линейную зависимость со следующими параметрами статистической линейной обработки:

$$V_s = (-739.9 \pm 38.3) + (27.08 \pm 2.22) \sum R_D, \quad (3)$$

$$r = 0.990$$

$$s = 43.4$$

$$s_0 = 0.081$$

где собственные объемы молекул добавок вычислены исходя из сумм молекулярных рефракций связей<sup>8</sup> ( $\sum R_D$ ).

Таблица I

Молярные дифференциальные электропроводности  $\chi$  воды и этанола в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте

$C_{LiCl}$ (моль/л)	$\chi \cdot 10^3$ (ом <sup>-1</sup> )	$-\chi \cdot 10^2$	
		вода	этанол
0,0092I	0,0163	0,7I	0,76
0,0298	0,0272	I,34	I,20
0,0653	0,0439	2,83	I,9I
0,II8	0,07I2	3,56	3,23
0,I25	0,07I6	4,64	3,I8
0,257	0,I330	7,89	5,I7
0,267	0,I398	IO,20	5,74
0,503	0,233I	I3,80	9,85
0,62I	0,2702	I5,90	I2,80
0,727	0,2778	I6,60	I2,50
I,000	0,26I6	I6,60	I2,I0

Таблица 2

Молярные дифференциальные электропроводности  $\chi$  изобутилового спирта и диоксана в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте

$C_{LiCl}$ (моль/л)	$\chi \cdot 10^3$ (ом <sup>-1</sup> )	$-\chi \cdot 10^2$	
		изобутиловый спирт	диоксан
0,069	0,0468	0,04	-0,22
0,II2	0,0705	0,72	0,70
0,I70	0,0948	0,65	0,82
0,229	0,II80	I,23	0,99
0,48I	0,2220	I,53	4,83
0,855	0,333I	3,66	8,99

Таблица 3

Молярные дифференциальные электропроводности  $\chi$  метанола и диоксана в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте

$C_{LiCl}$ (моль/л)	$\chi \cdot 10^3 (\text{ом}^{-1})$	$-\chi \cdot 10^2$	
		метанол	диоксан
0,0163	0,0193	1,20	-0,18
0,0189	0,0235	1,21	-0,18
0,0412	0,0347	2,33	-0,28
0,0674	0,0448	3,05	-0,28
0,0949	0,0644	4,04	-0,01
0,125	0,0716	4,98	0,27
0,207	0,1123	7,12	0,28
0,245	0,1288	7,48	1,15
0,261	0,1346	7,93	1,38
0,341	0,1622	9,42	4,78
0,431	0,2087	11,50	3,06
0,486	0,2222	12,40	4,83
0,708	0,2760	16,20	7,86
0,789	0,2911	16,30	8,83

Таблица 4

Молярные дифференциальные электропроводности  $\chi$  диметилсульфоксида и ацетонитрила в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте

$C_{LiCl}$ (моль/л)	$\chi \cdot 10^3 (\text{ом}^{-1})$	$-\chi \cdot 10^2$	
		диметилсульфоксид	ацетонитрил
0,0189	0,0210	3,72	2,33
0,0430	0,0396	5,82	3,26
0,0877	0,0640	9,03	6,35
0,157	0,0894	14,6	9,37
0,210	0,1041	16,2	11,3
0,291	0,1385	19,9	14,1
0,488	0,2228	24,4	20,9
0,578	0,2425	29,2	23,3
0,735	0,2850	27,2	24,9

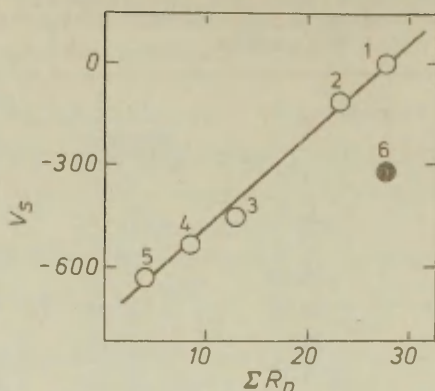


Рис. 2. Зависимость объемов переструктурирования  $V_s$  от собственных объемов ( $\Sigma R_D$ ) молекул добавок в растворах хлористого лития в изоамиловом спирте.

- 1 -- изоамиловый спирт (стандартная точка,  $V_s = 0$ )
- 2 -- изобутиловый спирт
- 3 -- этанол
- 4 -- метанол
- 5 -- вода
- 6 -- диоксан

Наклон этой зависимости значительно отличается от аналогичной величины в водных ( $11.50 \pm 0.32^I$ ) и этанольных ( $12.2 \pm 0.4^4$ ) растворах. Следовательно, разные растворители неодинаково чувствительны к структуроизменяющему влиянию гидроксильных неэлектролитных добавок. Теоретическое обоснование такой различной чувствительности пока отсутствует и является поэтому целью дальнейших исследований в этой области. Однако интересно отметить еще одно принципиальное различие в структуроизменяющих эффектах в воде и в изоамиловом спирте. В водных растворах большими по величине эффектами характеризуются молекулы, имеющие больший собственный объем<sup>I</sup>.

Таблица 5

Параметры статистической обработки величин  $v_s$  в изоамиловом спирте согласно уравнению (29)

Неэлектролит	$a_0 \cdot 10^3$	$v_s \left( \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right)$	$r^a$	$s \cdot 10^{3b}$	$s_0^{1b}$
1. Вода	0,3+3,8	-610,8+22,3	0,994	7,3	0,036
2. Метанол	7,2+2,1	-510,2+13,6	0,996	4,5	0,027
3. Этанол	2,0+2,3	-457,2+13,5	0,996	4,4	0,029
4. Изобутиловый спирт	-3,3+2,9	-111,1+16,0	0,961	3,9	0,139
5. Диоксан	19,3+4,2	-326,5+27,0	0,962	9,0	0,079
6. Ацетонитрил	9,4+4,5	-1194,0+38,0	0,997	6,5	0,032
7. Диметил-сульфоксид	-11,4+8,0	-1381,0+67,0	0,993	11,4	0,048

а -- коэффициент корреляции

б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение (см. <sup>7</sup>).

Практически для всех исследованных соединений этот эффект по знаку соответствует структурообразованию в растворе. В изоамиловом спирте, наоборот, большие по абсолютной величине эффекты на структуру растворителя имеют молекулы с меньшими собственными размерами (вода, метанол). По знаку эти эффекты, однако, являются разрыхляющими структуру растворителя. Поэтому имеется существенная разница в структурообразующей и структуроразрыхляющей силе данного вещества в разных растворителях.

Параметры  $v_s$  исследованных апротонных добавок к растворам изоамилового спирта (диметилсульфоксид, ацетонитрил и диоксан) существенно отклоняются от линейной зависимости (3). Аналогичное поведение апротонных растворителей наблюдалось и в случае этанольных растворов<sup>5</sup>. В случае изоамилового спирта эти отклонения, однако, еще больше, чем в случае этанола (ср. табл. 5 и рис. 2). Все исследованные апро-



тонные растворители являются также структуроразрыхляющими добавками к изоамиловому спирту. В сравнении с гидроксильными соединениями того же собственного объема, апротонные вещества обладают даже более сильным структуроразрыхляющим эффектом. Это также согласуется с данными для водных и этанольных растворов, где апротонные добавки характеризуются большей способностью к разрыхлению структуры растворителя.

#### Литература

1. М.М. Карельсон. Теорет. и экспер. химия, 15, (1), 80 (1979)
2. М.М. Карельсон, этот журнал, 14, вып. 1(49), 79 (1977).
3. Д.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, этот журнал, 14, вып. 3(51), 357 (1977).
4. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 20, вып. 3(71), 388 (1983).
5. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 21, вып. 3(75), 330 (1984).
6. Д.Л. Халдна, В.А. Пальм. Докл. АН СССР, 135, 667 (1960).
7. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
8. Справочник химика, т. I, ГХИ, М.-Л., 1962.

УДК 541.133.08

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ  
РОДАНИСТОГО АММОНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Х. Куура, М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа,  
Тартуский государственный университет,  
202400 г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 6 июня 1985 г.

Приведены результаты дифференциально-кондуктометрических измерений влияния малых добавок неэлектролитов на электропроводность растворов роданида аммония в ацетонитриле. Исходя из этих данных, вычислены объемы реорганизации структуры раствора  $V_S$  для 5 исследованных неэлектролитов (вода, этанол, изоамиловый спирт, диоксан и диметилформамид).

В предыдущих сообщениях<sup>I—4</sup> были обсуждены результаты дифференциально-кондуктометрических измерений влияния малых добавок неэлектролитов на структуру растворов электролитов в некоторых гидроксильных растворителях (вода, этанол, изоамиловый спирт). В настоящей работе рассмотрено такое же влияние на структуру растворов в апротонном растворителе -- ацетонитриле. В качестве электролита был выбран роданид аммония, так как его хорошая растворимость в ацетонитриле позволяет исследовать растворы в широком интервале концентрации электролита.

Исходя из кондуктометрических измерений вычисляется молярная дифференциальная электропроводность:

$$Y = \frac{k \cdot 10^3}{c_s} \left( \frac{1}{R_0 + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right), \quad (1)$$

где  $k$  обозначает постоянную кондуктометрической ячейки ( $\text{см}^{-1}$ ),  $c_s$  -- молярную концентрацию добавки (моль/л), а  $R_0$  и  $R_x$  -- сопротивления раствора электролита до и после добавления исследуемого неэлектролита (в омах).  $\Delta R$  является поправочным членом, который учитывает изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением.

В рамках структурной теории растворов<sup>1, 6</sup> величина  $Y$  должна быть пропорциональна удельной электропроводности данного чистого раствора электролита:

$$Y = V_s \cdot \chi \quad (2)$$

Множитель  $V_s$  является характерным для данной добавки и описывает ее влияние на структуру раствора. Для одной молекулы добавки она численно соответствует тому объему вокруг этой молекулы, где статистически усредненно происходит полная перестройка структуры растворителя. Положительные значения  $V_s$  соответствуют образованию идеально упорядоченной структуры, отрицательные же значения -- полному его отсутствию в этом объеме.

Количество добавляемого в раствор вещества мало ( $c_s = 10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л), чтобы предотвратить возможно нелинейный характер зависимости изменения удельной электропроводности ( $\Delta \chi$ ) от его концентрации.

### Экспериментальная часть

Этанол (марки ч.д.а.) был осушен на окиси кальция и перегнан. Использовалась фракция с т.к.  $78,4^\circ\text{C}$  (760 мм Hg) и плотностью  $d_{25}^{25} = 0,7898$ .

Изоамиловый спирт (марки ч.) был очищен путем фракционной дистилляции. Использовалась фракция с т.к.  $130,5^\circ\text{C}$  (760 мм Hg),  $d_{25}^{25} = 0,8123$  и показателем преломления  $n_D^{20} = 1,4080$ .

Ацетонитрил (марки ч.д.а.) был обработан с КОН и пере-

гнан. Главная фракция подвергалась обработке с  $\text{CaH}_2$  и последующей перегонке. Использовалась фракция с т.к.  $81,5^\circ\text{C}$  (760 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 0,7791$ .

Диоксан (марки ч.д.а.) был обработан с  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ , осушен и перегнан над натрием. Использовалась фракция с т.к.  $101,5^\circ\text{C}$  и  $d_4^{20} = 1,0329$ .

Диметилформамид (марки ч.д.а.) был осушен на окиси кальция и бидистиллирован. Использовалась фракция с т.к.  $39,7--40,0^\circ\text{C}$  (20 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 0,9492$ .

В качестве препарата жидкой воды использовался деионизованный бидистиллят.

Дифференциально-кондуктометрические измерения проводились на ранее описанной аппаратуре<sup>5</sup>. Все измерения были проведены при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , поддерживаемой с точностью  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . Для предотвращения поглощения воды из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с окисью кальция. Постоянная ячейки была  $19,40 \text{ см}^{-1}$ . Для измерения сопротивления более разбавленных растворов было использовано постоянное параллельное сопротивление к измерительной ячейке ( $R_{\text{п}} = 9907,0 \Omega$ ). Величины  $\chi$  вычислялись согласно формуле (I). Эффект разбавления на сопротивление  $\Delta R$  учитывался согласно ранее приведенной схеме расчета<sup>2</sup>.

### Обсуждение результатов

Численные значения молярных эквивалентных электропроводностей исследованных неэлектролитов в растворах  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле приведены в табл. I--3. Результаты обработки этих данных методом наименьших квадратов по уравнению

$$\chi = V_s x + a_0 \quad (2^a)$$

приведены в табл. 3. Отрезок ординаты  $a_0$  в последнем уравнении учитывает собственную электропроводность добавляемого электролита. На рис. I иллюстрировано соблюдение линейной зависимости ( $2^a$ ) на примере данных добавок диоксана. Аналогичные линейные зависимости справедливы и для добавок воды, этанола и изоамилового спирта к растворам в ацетонитриле. Значения же молярных дифференциальных электропроводностей для диметилформамида имеют особую зависимость от удельной

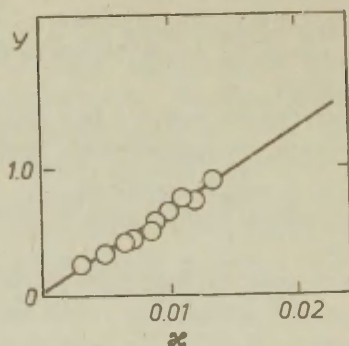


Рис. I. Линейная зависимость молярных дифференциальных электропроводностей  $\gamma$  для диоксана от эквивалентной электропроводности раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле.

Таблица I

Молярные дифференциальные электропроводности  $\gamma$  добавок воды к растворам  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле

$c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$	$\frac{(\text{моль})}{\text{л}}$	$\kappa \cdot 10^3$	$-\gamma$
0,018		1,36	0,98
0,036		2,54	1,33
0,068		3,13	1,46
0,131		4,76	1,90
0,184		6,05	2,10
0,194		6,15	2,39
0,259		7,45	2,49
0,381		9,70	2,99
0,486		11,5	3,29
0,599		12,9	3,63
0,626		13,6	3,68



Таблица 2

Молярные дифференциальные электропроводности  $\Upsilon$  добавок этанола и изоамилового спирта к растворам  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле

$C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ (моль/л)	$\times 10^3$	$-\Upsilon$	
		этанол	изоамиловый спирт
0,082	3,54	1,23	0,02
0,088	3,68	1,24	-0,04
0,135	4,86	1,46	-0,01
0,205	6,44	1,58	0,09
0,256	7,39	1,60	-0,10
0,298	8,20	1,78	-0,04
0,319	8,58	1,81	0,03
0,412	10,31	1,99	-0,07
0,446	10,79	2,04	0,08
0,504	11,70	2,29	0,00

Таблица 3

Молярная дифференциальная электропроводность  $\Upsilon$  добавок диоксана и диметилформамида к растворам  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле

$C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ (моль/л)	$\times 10^3$	$-\Upsilon$	
		диоксан	диметилформамид
0,062	2,94	0,249	1,01
0,168	4,95	0,310	1,22
0,216	6,59	0,410	1,14
0,243	7,12	0,415	1,14
0,303	8,26	0,492	1,10
0,340	8,90	0,575	1,06
0,396	9,82	0,668	1,08
0,460	11,0	0,769	1,00
0,522	12,0	0,730	0,94
0,630	13,2	0,907	0,86

Таблица 4

Параметры статистической обработки молярных дифференциальных электропроводностей добавок к растворам в ацетонитриле согласно уравнению (2<sup>а</sup>)

Неэлектролит	$a_0$	$V_s \left( \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right)$	$r^a$	$s^b$	$s_o^b$
1. Вода	$0,809 \pm 0,063$	$-219,0 \pm 7,7$	0,994	0,103	0,035
2. Этанол	$0,814 \pm 0,052$	$-117,5 \pm 6,5$	0,989	0,056	0,055
3. Изоамиловый спирт	$-0,023 \pm 0,050$	$-1,0 \pm 6,2$	0,055 <sup>г</sup>	0,054	0,353
4. Диоксан	$0,004 \pm 0,043$	$-65,7 \pm 4,8$	0,979	0,044	0,071

а -- коэффициент корреляции

б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение (см. (5))

г -- значения  $Y$  для изоамилового спирта практически не изменяются в зависимости от концентрации электролита и равны нулю в пределах экспериментальной точности. Поэтому близкое к нулю значение имеет и коэффициент корреляции для зависимости (2<sup>а</sup>).

электропроводности раствора (см. рис. 2).

Практически при всех исследованных концентрациях величина  $Y$  значительна (около  $-1$ ), а исходя из уравнения (2<sup>а</sup>) можно вычислить значение молярного объема переструктурирования  $V_s = 34,7 \pm 3,7$ . Эта линейная зависимость имеет, однако, большой отрезок ординаты ( $1,36 \pm 0,03$ ), намного превышающий собственную электропроводность чистого диметилформамида. Таким образом, при очень малых концентрациях электролита наблюдается существенное отклонение от линейности (см. рис. 2) в сторону меньших значений величины дифференциальной молярной электропроводности ( $Y$ ). Наклон зависимости в этой области концентрации имеет уже отрицательное значение. Следовательно, растворенный в ацетонитриле диметилформамид не может быть characterized единым, не зависящим от концентрации электролита, значением  $V_s$ . Более того, в

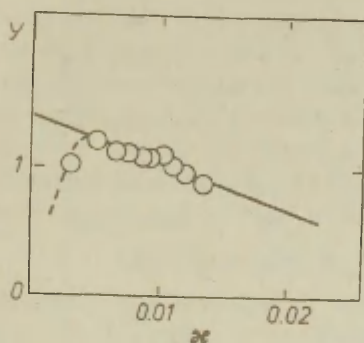


Рис. 2. Зависимость молярных дифференциальных электропроводностей  $Y$  для диметилформамида от удельной электропроводности раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетонитриле.

разных областях концентрации электролита величина  $V_s$  для диметилформамида имеет разный знак. В разбавленных растворах электролита в ацетонитриле диметилформамид действует как структуроразрыхляющая добавка, в более концентрированных растворах как структурообразующий агент.

Добавки воды, этанола и диоксана к ацетонитрилу имеют постоянные, не зависящие от концентрации электролита в растворе значения мольного объема переструктурирования  $V_s$ . Отрицательные значения этих величин указывают на то, что указанные вещества являются разрыхляющими структуру ацетонитрила агентами. Изоамиловый спирт имеет  $V_s \approx 0$  т.е. практи-

чески не влияет на структуру ацетонитрила. Следует отметить существование линейной зависимости между молярными объемами  $V_S$  и собственными объемами молекул добавок, оцененными как суммы соответствующих молярных рефракций связей для данного соединения (см. рис. 3). Эта зависимость имеет следующие

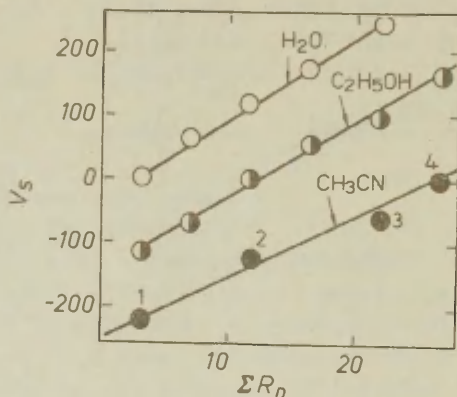


Рис. 3. Зависимость молярных объемов переструктурирования  $V_S$  от собственного объема молекул неэлектролитных добавок к ацетонитрилу (1 -- вода, 2 -- этанол, 3 -- диоксан, 4 -- изоамиловый спирт).

статистические параметры, полученные методом наименьших квадратов:

$$V_S = (-245.7 \pm 17.3) + (8.87 \pm 0.93) R_D$$

$$r = 0.989 \quad s = 16.5 \quad s_0 = 0.104$$

Наклон этой зависимости имеет меньшее значение, чем наклоны соответствующих зависимостей для растворов в воде ( $11,50 \pm 0,32^1$ ), в этаноле ( $12,2 \pm 0,4^2$ ) и в изоамиловом спирте ( $27,1 \pm 2,2^4$ ). Также, в отличие от последних, отрезок абсциссы для данной зависимости ( $V_S = 0$ ) не соответствует собственному объему молекулы растворителя -- ацетонитрила ( $\Sigma R_D$  (ацето-

нитрил) = II.II2<sup>7</sup>), а имеет значительно повышенное значение. Этот факт означает, что все исследованные вещества имеют в ацетонитриле некоторый постоянный, не зависящий от строения добавки эффект разрыхления структуры, вдобавок к эффекту, обусловленному разницей в собственных объемах молекул добавки и растворителя. Интересно отметить, что аналогичное явление характерно для апротонных добавок к гидроксильным растворителям (см. I--4). Поэтому напрашивается общий вывод, что при допущении разделения растворителей в два класса (апротонные и гидроксильные), представитель иного класса имеет большее разрыхляющее влияние на структуру данного растворителя, чем равная ему по собственному объему молекула растворителя того же класса.

#### Литература

1. М.М. Карельсон, этот журнал, 14, вып. 1(49), 79 (1977).
2. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 20, вып. 3(71), 388 (1983).
3. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 21, вып. 3(75), 330 (1984).
4. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, стр. 218.
5. Д.Л. Халдна, В.А. Палым. Докл. АН СССР, 135, 667 (1960).
6. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
7. Справочник химика, т. I, ГХИ, М.-Л., 1962.



УДК 541.12.038.2; 541.127.3

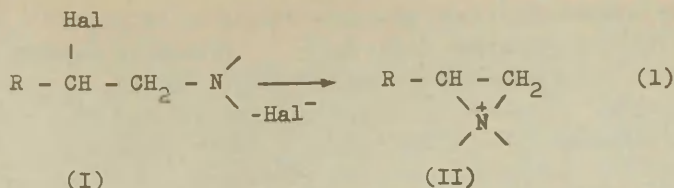
ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА  
N,N-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛАЗИРИДИНИЕВОГО ИОНА

П.Я. Палумаа, У.В. Соометс, Я.Л. Ярв  
Кафедра органической химии, Тартуский государственный  
университет, 202400 г. Тарту, Эстонская ССР

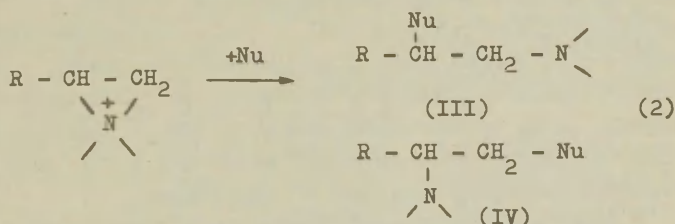
Поступило 13.июня 1985 г.

Изучена кинетика разложения N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде, в растворах KCl и CsCl и в смесях вода -- органический растворитель. Проведен анализ продуктов реакции сольволиза в смесях вода -- этанол и вода -- метанол. Показано, что в кислотной и нейтральной средах реакция сольволиза протекает по механизму  $S_N 1$ , когда в щелочной среде этот механизм переходит в бимолекулярное нуклеофильное замещение типа  $S_N 2$ . Данные температурной зависимости скорости сольволиза азиридиниевого иона в нейтральной среде в присутствии разных растворителей описываются изокINETической зависимостью с  $\beta = 494$  К. Влияние растворителей на скорость сольволиза в нейтральной среде описывается однопараметровой модификацией уравнения Коппеля-Пальма, учитывающего общую основность растворителей.

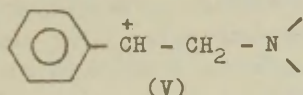
Азиридиниевые ионы (II) образуются из третичных 2-галойд-этиламинов (I) вследствие внутримолекулярной реакции нуклеофильного замещения I.



В зависимости от механизма реакции азиридинового иона с внешним нуклеофилом могут образоваться продукты двух типов (III) и (IV):



Из азиридиновых ионов, в которых заместителем R является фенильная группа, в воде при нейтральных pH образуются вторичные спирты, соответствующие продукту типа (III)<sup>I</sup>. Это согласуется с протеканием реакции гидролиза по механизму S<sub>N</sub>1 через стабилизированный фенильным заместителем карбониевый ион (V)<sup>I</sup>



Образование карбониевого иона из азиридинового соединения (II) является скоростью-определяющей стадией реакции замещения. В соответствии с таким механизмом сольволиза можно предположить, что наблюдаемая скорость процесса не зависит от реакционной способности и природы нуклеофильного компонента реакции. Тем не менее показано, что сольволиз N,N-диметил-2-фенилазиридиновых ионов значительно ускоряется как в щелочной среде, так и в нейтральной среде в присутствии органического растворителя (ацетон)<sup>I</sup>.

В первом случае можно предположить, что в щелочной сре-

де мономолекулярный механизм гидролиза переходит в бимолекулярное замещение типа  $S_N2^I$ . Ускорение реакции под влиянием органического растворителя, однако, не обязательно требует изменения механизма реакции и может быть вызвано различными другими факторами. С целью установления этих факторов и уточнения механизма сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в присутствии органических растворителей, в настоящей работе изучена кинетика разложения этого соединения при разных температурах в воде и в смесях воды с этанолом, 2-пропанолом, ацетонитрилом, 1,4-диоксаном, диметилформамидом и диметилсульфоксидом, а также в присутствии нейтральных электролитов KCl и CsCl. По результатам этих опытов и по данным анализа продуктов сольволиза в смесях вода-этанол и вода-метанол показано, что добавленные в реакционную среду органические растворители не приводят к изменению механизма нуклеофильного замещения и ускорение реакции объясняется эффектом основной сольватации.

Также изучено влияние температуры, нейтрального электролита (KCl) и органического растворителя (диметилсульфоксид) на кинетику разложения N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в щелочной среде. Полученные при этом результаты указывают на соблюдение  $S_N2$  механизма для щелочного гидролиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона.

В комплексе полученные результаты позволяют более глубоко обсуждать возможные механизмы взаимодействия азиридиниевых ионов с различными биополимерами, в том числе с рецепторами и ферментами, что является основой высокой физиологической активности этих веществ.

### Экспериментальная часть

Все использованные растворители очищали согласно с предписаниями [2]. Следующие реактивы фирмы "Реахим" использовались без дополнительной очистки: KCl, NaOH,  $KH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $CH_3COONa$  (все ч.д.а.). Растворы 0.1 М ацетатного буфера с  $pH = 3,7, 4,4, 5,2$  и 5.6 0.1 М и 0.15 М фосфатного буфера с  $pH = 6.2$  и 7.5 приготавливали по [3]. Все водные растворы приготавливали в бидистиллированной воде.

Для измерения  $pH$  использовали  $pH$ -метр РНМ 82 фирмы

"Radiometer" (Дания).

Синтез и свойства гидрохлорида  $N,N$ -диметил-2-хлор-2-фенилэтиламина описаны в предыдущей работе<sup>4</sup>. Растворы  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиния изготавливали непосредственно перед кинетическими экспериментами растворением гидрохлорида  $N,N$ -диметил-2-хлор-2-фенилэтиламина в 0.15 М фосфатном буфере ( $pH = 7.5$ ) при  $25^{\circ}C$ . В таких условиях опыта образование азиридинового иона протекает с временем полупревращения  $12\text{ с}$ <sup>4</sup>. После 5-минутной инкубации аликвоты полученного раствора (0.1 мл) добавляли к реакционной смеси (2.9 мл), содержащие в зависимости от характера опыта другие реагенты (органические растворители, соли, NaOH, компоненты буферного раствора). Концентрация  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в реакционной смеси не превышала 1 мМ.

Кинетику разложения азиридинового иона измеряли спектрофотометрическим методом по уменьшению оптической плотности раствора при  $\lambda = 269,5\text{ нм}$ . УФ спектры поглощения исходного вещества  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона и продукта его гидролиза  $N,N$ -диметил-2-гидрокси-2-фенилэтиламина показаны на рис. 1.

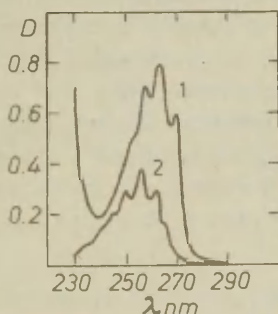


Рис. 1. УФ спектры  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона (1) и  $N,N$ -диметил-2-гидрокси-2-фенилэтиламина (2) в 0.15 М фосфатном буфере с  $pH\ 7.5$ . Концентрация 2 мМ.

Оказалось, что наблюдаемые при сольволизе изменения оптической плотности при  $\lambda = 269,5$  нм не зависят от состава и свойств реакционной среды. Опыты проводили в термостатированных кюветах спектрофотометра Perkin-Elmer 402 (Англия). Реакцию контролировали в течение 5--6 периодов полупревращения. Для расчета наблюдаемой константы скорости первого порядка (К) использовали дифференциальный метод Рудакова<sup>5</sup>, по которому

$$\ln \dot{\varphi} = \text{const} - k \tau \quad (3)$$

где  $\dot{\varphi} = D_i - D_{i+1}$ ,  $D_i$  и  $D_{i+1}$  -- оптическая плотность раствора в моменты времени  $t_i$  и  $t_{i+1}$ ,  $\tau = \frac{t_i + t_{i+1}}{2}$ .

Все расчеты констант скорости первого порядка и статистическую обработку данных методом линейных наименьших квадратов проводили на ЭВМ Искра 1256.

Для четырехпараметровой линейной корреляции использовали вариант программы мультилинейного регрессионного анализа, написанной проф. В.А. Пальмом на языке "ЭКСПЕР" для ЭВМ, сконструированной на базе модели "Электроника-60". Модификация указанной марки ЭВМ осуществлена в Институте физики АН ЭССР.

Для анализа продуктов сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде и в смесях вода-этанол и вода-метанол использовали жидкостную хроматографию высокого давления. Разделение веществ проводили на колонке с сорбентом Zorbax ODS (C 18) ("Du Pont", США) с размерами 4.6x250 мм. Подвижная фаза: метанол -- 0.05 М ацетатный буфер (pH = 5.6) 9 : 1. Температура колонки 50°C, давление 90 бар. Использовали насос высокого давления и УФ детектор фирмы "Bruker" (ФРГ). Количество индивидуальных компонентов в пробе определяли интегрированием пиков на интеграторе SP 4100 фирмы "Du Pont".

### Результаты

#### Влияние pH

В интервале pH от 1,1 (0.08 М HCl) до 13,8 разложение



$N,N$  -диметил-2-фенилазиридиниевого иона хорошо описывается уравнением кинетики первого порядка. Это допускает расчет наблюдаемых констант скорости первого порядка ( $k$ ). Зависимость логарифма этой константы от  $pH$  реакционной среды приведена на рис. 2.

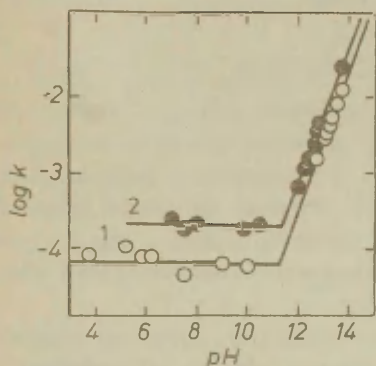


Рис. 2. Зависимость  $\log k$  от  $pH$  реакционной среды в воде (1) и в 4.2 М водном диметилсульфоксиде (2) при  $25^{\circ}C$ .

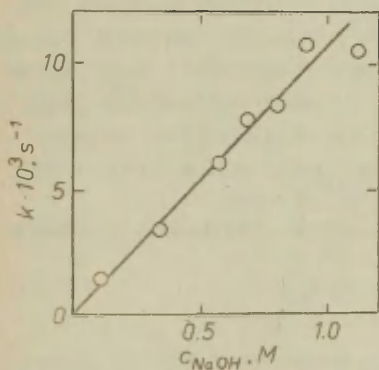


Рис. 3. Зависимость  $k_{OH}$  от концентрации  $NaOH$  для разложения  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в водной среде при  $25^{\circ}C$ .

Из этих данных видно, что в щелочной среде  $k$  значительно увеличивается. Наклон зависимости  $\log k$  от  $pH$  в этой обла-

сти равен  $1.03 \pm 0.07$ . Это согласуется с представлением о специфическом основном катализе, где реакция имеет первый порядок относительно ионов гидроксидов и может быть характеризована бимолекулярной константой скорости ( $k_{OH}$ ) вычисляемой из зависимости  $k$  от  $C_{OH}$  (рис. 3):

$$k = k^0 + k_{OH} \cdot C_{OH} \quad (4)$$

#### Влияние органического растворителя

На рис. 2 приведена также зависимость  $\log k$  от pH в растворе 4,2 М диметилсульфоксида. Добавление этого растворителя ускоряет реакцию сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиния как в нейтральной области pH, где процесс можно характеризовать константой скорости  $k$  первого порядка, так и в щелочной среде, где реакцию характеризует бимолекулярная константа скорости  $k_{OH}$ .

Для изучения эффекта растворителя на скорость разложения азиридиниевого иона в нейтральной области pH измеряли кинетику этой реакции в смесях воды с этанолом, 2-пропанолом, ацетонитрилом, 1,4-диоксаном, диметилформамидом и диметилсульфоксидом. Соответствующие константы скорости приведены в табл. I. Из этих данных видно, что скорость сольволиза в общем увеличивается по мере увеличения концентрации органического растворителя и уменьшения концентрации воды в реакционной среде. При этом наблюдается линейная зависимость между величинами  $\log k$  и молярной концентрацией воды в случае всех изученных растворителей. (рис. 4).

Данную зависимость можно описать следующим уравнением:

$$\log k = \log k^S + \rho C_{H_2O} \quad (5)$$

Аналогичная линейная зависимость получается и в координатах  $\log k$  -- молярная концентрация органического растворителя.

Результаты обработки данных табл. I по уравнению (4) приведены в табл. 2. Вычисленные по этому уравнению константы  $\log k^S$  соответствуют константам скорости сольволиза в чистом растворителе (при нулевой концентрации воды). Далее эти константы скорости сопоставляли с комплектом параметров

Таблица I

Сольволиз N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в  
смесях вода-органический растворитель, 25°C, 0.01 M  
фосфатный буфер pH = 7.5

$C_{\text{раств.}}, M$	$10^4 \cdot k, c^{-1}$	$C_{\text{раств.}}, M$	$10^4 \cdot k, c^{-1}$
<u><math>C_2H_5OH</math></u>			
0.85	$0.54 \pm 0.07$	8.35	$2.56 \pm 0.03$
1.15	$0.58 \pm 0.03$	10.0	$3.85 \pm 0.05$
3.60	$0.93 \pm 0.03$	12.4	$6.18 \pm 0.50$
4.15	$1.01 \pm 0.03$	13.95	$10.1 \pm 0.7$
4.60	$1.11 \pm 0.01$	16.2	$11.5 \pm 0.8$
5.75	$1.65 \pm 0.05$		
<u><math>(CH_3)_2CHOH</math></u>			
1.30	$0.81 \pm 0.05$	6.45	$2.05 \pm 0.05$
2.57	$0.99 \pm 0.04$	7.75	$2.67 \pm 0.09$
3.85	$1.34 \pm 0.08$	9.0	$3.58 \pm 0.08$
5.17	$1.65 \pm 0.06$	10.25	$4.85 \pm 0.14$
<u><math>CH_3CN</math></u>			
1.91	$0.462 \pm 0.03$	11.5	$0.732 \pm 0.05$
3.85	$0.468 \pm 0.03$	13.4	$0.813 \pm 0.04$
9.55	$0.643 \pm 0.04$		
<u>I. 4-диоксан</u>			
1.76	$0.724 \pm 0.04$	4.69	$1.37 \pm 0.06$
2.35	$0.714 \pm 0.03$	7.05	$2.08 \pm 0.09$
2.93	$0.872 \pm 0.05$	8.22	$2.93 \pm 0.13$
3.52	$1.07 \pm 0.11$		
<u>Д М Ф А</u>			
2.57	$1.36 \pm 0.03$	7.7	$6.48 \pm 0.14$
5.14	$2.67 \pm 0.12$	10.3	$22.3 \pm 2.7$
<u>Д М С О</u>			
1.41	$1.05 \pm 0.10$	7.06	$7.55 \pm 0.37$
3.52	$1.61 \pm 0.07$	8.47	$11.9 \pm 0.7$
4.94	$3.92 \pm 0.32$		

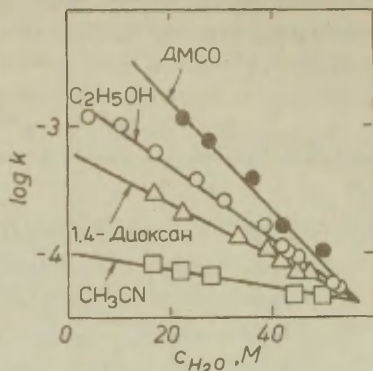


Рис. 4. Зависимость  $\log k$  от концентрации воды в реакционной среде. при 25°C, pH 7.5.

растворителей, который соответствует четырехпараметровому уравнению Коппеля-Пальма [6]:

$$\log k^S = \log k^{S^0} + yY + pP + eE + bB \quad (6)$$

Таблица 2

Константы скорости сольволиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазириниевого иона в чистых растворителях ( $k^S$ ), вычисленные по уравнению (6) и параметры, характеризующие полярность ( $Y$ ), поляризуемость ( $P$ ), общую кислотность ( $E$ ) и общую основность ( $B$ ) растворителей. Параметры растворителей взяты из [6]

Растворитель	$\log k^S$	$Y$	$P$	$E$	$B$
$H_2O$	-4,35	0.4907	0.27976	21.8	156
$C_2H_5OH$	-2,80	0.4698	0.29908	11.6	235
$(CH_3)_2CHOH$	-3,08	0.4601	0.30961	8.7	236
$CH_3CN$	-3,98	0.4803	0.28568	5.2	160
1,4-диоксан	-3,23	0.2231	0.33845	4.2	237
ДМФА	-2,38	0.4798	0.34143	2,6	291
ДМСО	-1,96	0.4848	0.37212	3.2	362

где  $Y$  и  $P$  -- параметры, характеризующие полярность и поляризуемость растворителей,  $E$  и  $B$  -- параметры общей кислотности и общей основности растворителей,  $y$ ,  $p$ ,  $e$ ,  $b$  -- константы чувствительности сольволиза к изменению соответственно полярности, поляризуемости, общей кислотности и общей основности среды.

В случае сольволиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в нейтральной среде уравнение (5) значительно упрощается, поскольку для статистически достоверного описания экспериментальных данных достаточно применения только шкалы общей основности среды, характеризуемой параметром  $B$ :

$$\log k^s = \log k^{s_0} + bB \quad (7)$$

При этом получается

$$\log k^{s_0} = -5.82 \pm 0.35, \quad b = 0.0113 \pm 0.0014$$

$$s_0 = 0.319, \quad s = 0.249, \quad R^2 = 0.858$$

$s_0$  и  $s$  обозначают стандартное отклонение в нормированном и натуральном масштабах.

Зависимость  $\log k^s$  от параметра общей основности растворителей  $B$  приведена на рис. 5.

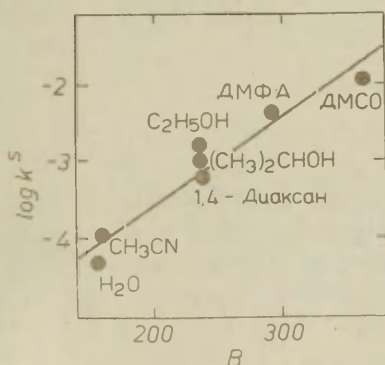


Рис. 5. Зависимость  $\log k^s$  от констант общей основности растворителей --  $B$ .



В щелочной среде измеряли бимолекулярные константы скорости  $k_{\text{OH}}$  в смесях вода-диметилсульфоксид (табл. 3).

Таблица 3

Щелочный гидролиз  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в смесях вода-ДМСО при  $25^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{ДМСО}}, \text{M}$	$10^2 \cdot k_{\text{OH}}, \text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$	$C_{\text{ДМСО}}, \text{M}$	$10^2 \cdot k_{\text{OH}}, \text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$
1,4	$1.30 \pm 0.13$	4.2	$2.79 \pm 0.59$
2.8	$2.02 \pm 0.29$	5.7	$4.10 \pm 0.25$

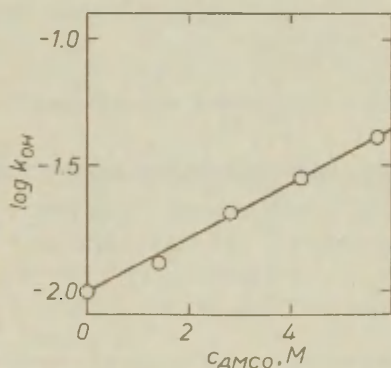


Рис. 6. Зависимость  $\log k_{\text{OH}}$  от концентрации диметилсульфоксида в реакционной среде ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

Из рис. 6 видно, что в случае бимолекулярной реакции замещения также наблюдается линейная зависимость  $\log k_{\text{OH}}$  от молярной концентрации органического растворителя, что допускает оценку соответствующей константы скорости в чистом растворителе. При этом получается

$$k_{\text{OH}}^{\text{ДМСО}} = 0,343 \text{ M}^{-1}\text{сек}^{-1} \cdot (25^{\circ}\text{C})$$

## Солевой эффект

Добавленные в реакционную среду электролиты  $KCl$  и  $CsCl$  оказывают качественно различное влияние на скорость разложения азиридинового иона в нейтральной и в щелочной средах. В первом случае (рис. 7) первичный солевой эффект отсутствует и некоторое уменьшение  $k$  при переходе из чистой воды в насыщенные растворы  $KCl$  и  $CsCl$  можно объяснить эффектом высаливания<sup>7</sup>.

В случае щелочного гидролиза наблюдается отрицательный первичный солевой эффект (рис. 8), свидетельствующий об участии в реакции двух противоположно заряженных частиц.

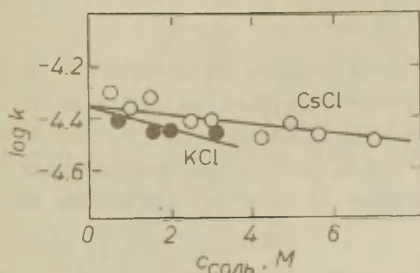


Рис. 7. Влияние  $KCl$  и  $CsCl$  на скорость сольволиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридинового иона в воде при  $pH$  7.5,  $25^\circ C$ .

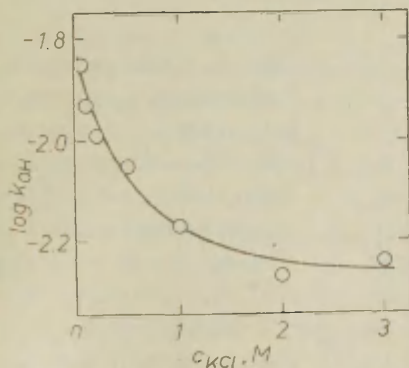


Рис. 8. Влияние  $KCl$  на скорость щелочного гидролиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридинового иона при  $25^\circ C$ .

## Влияние температуры

Из зависимости констант скорости сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона от температуры в воде и в смесях вода - этанол при pH = 7.5 рассчитали термодинамические параметры реакции по следующим уравнениям:

$$\ln \frac{k}{T} = \text{const} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} \quad (9)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta F^\ddagger}{T} \quad (10)$$

где  $\Delta F^\ddagger$  -- стандартная свободная энергия активации,  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  -- стандартная энтальпия и стандартная энтропия активации, R -- газовая постоянная (8.31 Дж/моль.К),  $k_B$  -- постоянная Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), h -- постоянная Планка ( $6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек). Зависимости  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$  приведены на рис. 9.

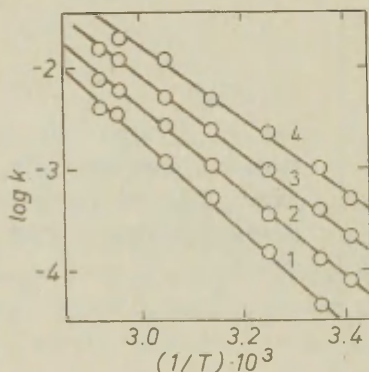


Рис. 9. Температурная зависимость скорости сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде (1) и в смесях вода-этанол  $C_{\text{EtOH}} = 5.2$  М - (2), 10.0 М - (3), 13.9 М - (4) при pH 7.5.

Видно, что во всем изученном интервале температуры от 20°C до 70°C эти зависимости хорошо описываются прямыми. Вычисленные по уравнениям (7--9) термодинамические параметры приведены в табл. 4.

Уравнения (7--9) использовали также для обработки температурной зависимости бимолекулярных констант скорости щелочного гидролиза N,N-диметил-2-фенилазиридиния (рис. 10). Полученные результаты приведены в табл. 4.

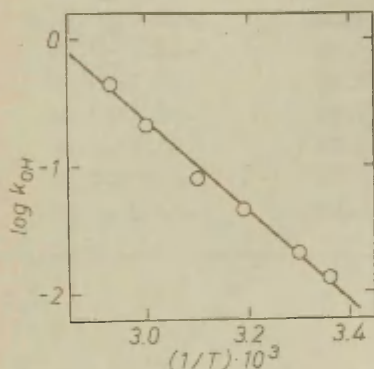


Рис. 10. Температурная зависимость скорости щелочного гидролиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона.

#### Анализ продуктов сольволиза

В реакции сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиния в воде при pH = 7.5 образуется один продукт (рис. IIA), хроматографическое поведение которого ( $V_e = 3.39 \pm 0.06$  мл) идентично стандартному веществу N,N-диметил-2-гидрокси-2-фенилэтиламину ( $V_e = 3.41 \pm 0.05$  мл). Последнее вещество было синтезировано отдельно<sup>4</sup>. В присутствии этанола или метанола в реакционной среде в процессе сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона образуются два продукта (рис. IIB, B). В случае обеих растворителей первый продукт по хроматографическому поведению ( $V_e = 3.36 \pm 0.07$  мл) идентичен продукту сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде. Вторые продукты, образующиеся в результате

Таблица 4

Термодинамические параметры реакции сольволиза  
 N,N -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде  
 и в смесях вода-органический растворитель, pH = 7.5

Среда	$\Delta H^\ddagger$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S^\ddagger$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
H <sub>2</sub> O	82.95 $\pm$ 5.07	-49.45 $\pm$ 0.02
5.2 М C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	75.23 $\pm$ 4.19	-66.64 $\pm$ 0.02
10.0 М C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	70.54 $\pm$ 2.60	-74.87 $\pm$ 0.01
13.9 М C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	62.73 $\pm$ 8.34	-93.03 $\pm$ 0.03
4.1 М ДМСО	75.60 $\pm$ 5.66	-61.13 $\pm$ 0.03
6.8 М ДМСО	71.15 $\pm$ 3.90	-66.62 $\pm$ 0.04
5.0 М ДМФА	74.01 $\pm$ 6.29	-63.27 $\pm$ 0.02
9.9 М ДМФА	66.16 $\pm$ 5.64	-74.50 $\pm$ 0.04
Щелочной гидролиз (H <sub>2</sub> O)	64.61 $\pm$ 6.96	-64.87 $\pm$ 0.03

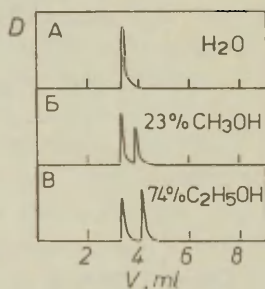


Рис. II. Хроматограммы  
 продуктов сольволиза  
 N,N -диметил-2-фенил-  
 азиридины в воде (А), в смесях во-  
 да-метанол (67:23) (Б)  
 и вода-этанол (26:74)  
 (В).



добавления метанола или этанола в реакционную среду характеризуются различными значениями  $V_e = 3.98 \pm 0.08$  мл и  $V_e = 4.18 \pm 0.06$  мл, соответственно. Это свидетельствует об их разной структуре.

Следовательно, добавленные в реакционную среду спирты участвуют в реакции сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиниевого иона в качестве нуклеофильного компонента. При этом отношение концентрации продуктов реакции азиридиниевого иона со спиртом (Прод<sup>S</sup>) и с водой (Прод<sup>H<sub>2</sub>O</sup>) изменяется пропорционально увеличению отношения молярных концентраций воды ( $C_{H_2O}$ ) и спирта ( $C_S$ ) (рис. 12).

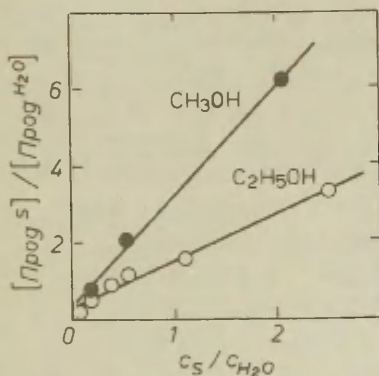


Рис. 12. Зависимость отношения концентрации продуктов гидролиза (Прод<sup>H<sub>2</sub>O</sup>) и алкоголиза (Прод<sup>S</sup>) от отношения концентрации растворителя ( $C_S$ ) и воды ( $C_{H_2O}$ ) в реакционной среде.

Данная зависимость описывается следующим уравнением:

$$\frac{[Прод S]}{[Прод H_2O]} = a + b \frac{C_S}{C_{H_2O}}, \quad (II)$$

где  $a$  и  $b$  -- константы. При обработке данных по уравнению (II) получали: для метанола  $a = 0,39 \pm 0,82$   $b = 2,88 \pm 0,67$   
 для этанола  $a = 0,29 \pm 0,23$   $b = 1,21 \pm 0,20$

### Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что ион  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиния разлагается в зависимости от  $pH$  реакционной среды в результате реакции двух типов. В щелочной среде реакция разложения протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$ . В качестве нуклеофильного компонента в этой реакции участвует гидроксильный ион. Это вытекает из факта, что реакция имеет первый порядок относительно щелочи (рис. 3). Следовательно, в скорость-определяющей стадии этой реакции замещения имеет место взаимодействие ионов с зарядами противоположных знаков. В таком случае, исходя из общих представлений о протекании межионных реакций, для щелочного гидролиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона можно ожидать проявления отрицательного первичного солевого эффекта. Действительно, зависимость  $\log k_{OH}$  от концентрации  $KCl$  на рис. 8 имеет форму соответствующей типичным кривым солевого эффекта<sup>7</sup>, наблюдаемых в реакции между анионами и катионами. Таким образом, проведенный анализ подтверждает сделанные в литературе<sup>1</sup> предположения о протекании реакций разложения азиридиниевого иона в щелочной среде по механизму  $S_N2$ .

Второй тип реакции разложения  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона наблюдается в кислотной и нейтральной области  $pH$ , где в качестве нуклеофильного компонента реакции участвует вода. Установлением структуры продукта гидролиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде было показано<sup>1</sup>, что наиболее вероятным механизмом реакции является  $S_N1$  с мономолекулярным разрывом  $C-N$  связи в скорость-определяющей стадии и образованием промежуточного карбониевого иона типа (V). Непосредственное кинетическое доказательство соблюдения механизма  $S_N1$  путем определения порядка реакции относительно воды затруднено, поскольку невозможно варьировать концентрацию этого реагента без изменения других факторов, также влияющих на скорость сольволиза.

Таким образом, изменением строения и реакционной способности нуклеофильного компонента можно изменять наблюда-

ему скорость сольволиза азиридинового иона. Это связано с изменением механизма реакции. Однако значительное ускорение реакции при нейтральной pH достигается также добавлением в реакционную среду органических растворителей. Эти вещества могут также участвовать в реакции сольволиза в роли нуклеофильного компонента. При этом ускорение реакции может произойти в результате изменения механизма реакции, а также в результате сольватационных эффектов на скорость образования карбониевого иона.

Для выбора между этими двумя альтернативными возможностями была изучена реакция сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридинового иона в системе вода-этанол. Добавление этанола в реакционную среду значительно ускоряет эту реакцию (рис. 4). При этом наблюдается линейная зависимость между логарифмом наблюдаемой константы скорости сольволиза и молярной концентрацией как воды, так и этанола в растворе. В то же время соотношение концентрации двух продуктов сольволиза, образующихся в смесях вода-этанол, прямо пропорционально соотношению молярных концентраций воды и этанола в реакционной среде (рис. 12). Этим показано, что ускорение реакции этанолом и образование продукта алкоголиза описываются разными закономерностями. Так, например в 14 М растворе этанола в воде наблюдаемая скорость реакции сольволиза увеличивается в 22,6 раза, в то время как соотношение молярных концентраций продуктов алкоголиза и гидролиза составляет только 1,6. Следовательно, эффект ускорения этанолом реакции сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридиния нельзя объяснить бимолекулярным механизмом, так как в последнем случае соотношение продуктов параллельных реакций гидролиза и алкоголиза должно меняться пропорционально увеличению скорости реакции.

Таким образом, можно считать, что разложение азиридинового иона протекает в воде и в водно-спиртовых смесях по одинаковому механизму  $S_N1$ . Этот вывод подтверждается также анализом результатов температурной зависимости скорости сольволиза N,N-диметил-2-фенилазиридинового иона в воде и в смесях вода-органический растворитель.

Из приведенной на рис. 13 зависимости  $\log k^{45^\circ}$  от

$\log k^{20^\circ}$  видно, что для изучаемой реакции в разных средах соблюдается изокинетическая зависимость.

$$\log k^{45^\circ} = \text{const} + \mathcal{K} \log k^{20^\circ} \quad (12)$$

где  $\text{const} = 0.395 \pm 0.341$ ;  $\mathcal{K} = 0.807 \pm 0.089$ ;  $R = 0.992$

Вычисленная по уравнению  $\mathcal{K} = \frac{(T_2 - \beta)T_1}{(T_1 - \beta)T_2}$

где  $T_2 > T_1$  изокинетическая температура  $\beta = 494^\circ \text{K}$ . Соблюдение изокинетической зависимости возможно при постоянстве механизма реакции.

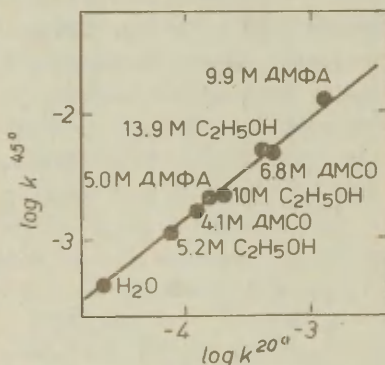
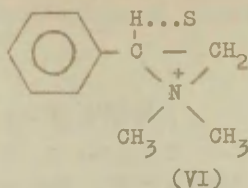


Рис. 13. Зависимость  $\log k(45^\circ)$  от  $\log k(20^\circ)$  для реакции сольволиза  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона в воде и в смесях вода-органический растворитель.

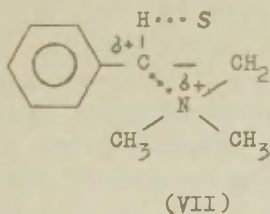
Уравнение (6) учитывает четыре сольватационных механизма, из которых по результатам статистической обработки данных значимым оказалась только основная сольватация. Проявление этого вида специфической сольватации связывают с образованием донорно-акцепторного комплекса молекул растворителя с кислотным (электрофильным) центром реагента.

В структуре иона  $N,N$ -диметил-2-фенилазиридиниевого иона, который является исходным состоянием изучаемой реакции, потенциальным кислотным центром является атом водорода-

да у атома углерода во второй позиции азиридинового цикла:



В активированном состоянии реакции образования карбо-  
ниowego иона из (VI) можно предполагать существование двух  
центров общей кислотности. Во-первых, как и в исходном сос-  
тоянии, таким центром является атом водорода у второго ато-  
ма углерода в азиридиновом цикле. Вторым центром кислотно-  
сти является свободная или частично свободная орбиталь у  
второго атома углерода, которая образуется при диссоциации  
C-N связи в азиридиновом цикле. Взаимодействие раствори-  
теля с атомом водорода, как показано на схеме VII,



следует считать более вероятным по стерическим причинам. Со-  
гласно схемам (VI) и (VII), в этом случае также не требуется  
пересольватации реагента в процессе активации. Кроме того,  
схеме (VII) не противоречат приведенные выше данные продукт-  
ного анализа.

Для дальнейшего изучения строения сольватных комплексов  
в реакции разложения азиридинового цикла целесообразно ис-  
следовать реакционную способность производных иона азириди-  
ния (II), в которых атом водорода у второго атома углерода в  
азиридиновом цикле заменен на атом дейтерия или трития, ли-  
бо на другие заместители, которые модифицируют возможность  
образования комплексов типа (VI) и (VII).



Авторы признательны В.А. Пальму за предоставление программы мультилинейного регрессионного анализа и за обсуждение результатов.

### Литература

1. N.B. Chapman, D.J. Triggle, J. Chem. Soc., 1385 (1963).
2. M. Protiva, Laboratorní Technika organické chemie (B. Keil, Ed.), Naklad. Českoslov. Akad. Véd, Prague, 1963.
3. Biochemist's Handbook, C. Long, Ed., D. van Nostrand Co. Inc., Princeton, New York, 1961.
4. P. Palumaa, A. Mähar, J. Järvi, Bioorg. Chem., 11, 394 (1982).
5. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ, I, 177 (1966).
6. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Ленинград, 1977.
7. Я.Ярв, Т. Кесватера, А. Аавиксаар, Ученые записки Тартуского государственного университета, вып. 384, X(2), 104 (1976).



## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Н.В. П а л ь м, В.А. П а л ь м. Вычисление кинетико-равновесных параметров реакции присоединения трифенилалюминия к бензофенону. ....	I 33
В.Я. Ф а й н, Л.Я. К л и о т, Б.Е. З а й ц е в. Пропорциональная чувствительность к растворителям длинноволновых максимумов поглощения замещенных антрахинона и нитробензола. ....	I 44
А.Ф. П о п о в, А.А. М а т в е е в, Ж.П. П и с к у н о в а, В.А. П а л ь м. Факторы, влияющие на скорость реакции Меншуткина. 2. Взаимное влияние структуры реагентов. ....	I 54
Л.М. Л и т в и н е н к о, В.А. С а в ё л о в а, Т.Н. С о л о м о й ч е н к о, В.Г. З а с л а в с к и й, Т.В. В е д ь. Нуклеофильный катализ третичными аминами в реакции образования амидов арилсульфоновых кислот. Каталитическая активность 4-диметиламинопиридина. ....	I 62
Л.М. Л и т в и н е н к о, В.А. С а в ё л о в а, Т.Н. С о л о м о й ч е н к о, В.Г. З а с л а в с к и й, Т.В. В е д ь. Нуклеофильный катализ третичными аминами в реакции образования амидов арилсульфоновых кислот. "Аномально" высокая каталитическая активность 1,4-диазабицикло- 2,2,2 -октана. ....	I 75
Л.М. Л и т в и н е н к о, В.А. С а в ё л о в а, В.Г. З а с л а в с к и й, Т.Н. С о л о м о й ч е н к о, А.А. Я к о в е ц, И.М. К о ж е м я к и н а, Л.А. П л о т н и к о в а. Нуклеофильный катализ третичными аминами в реакции образования амидов арилсульфоновых кислот. Кинетика и механизм первой стадии. ....	I 83

Л.М. Литвиненко, В.А. Савёлова, Т.Н. Соломойченко, В.Г. Заслав- ский, И.М. Кожемякина. Нуклеофиль- ный катализ третичными аминами в реакции образо- вания амидов арилсульфоновых кислот. Кинетика и механизм второй стадии. ....	203
Я.М. Васютын, В.Я. Жуковский, Р.Г. Макитра, Я.Н. Приг. Взаимодей- ствие бензилового и аллилового спиртов с раство- рителями. ....	212
Х. Куура, М.М. Карельсон. Влияние не- электролитов на структуру растворов хлористого лития в изоамиловом спирте. ....	218
Х. Куура, М.М. Карельсон. Влияние не- электролитов на структуру растворов роданистого аммония в ацетонитриле. ....	227
П.Я. Палумаа, У.В. Соометс, Я.Л. Ярв. Эффекты среды и температуры в реакции сольволиза -диметил-2-фенилазиридиниевого иона. ....	236

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXII. Вып. 2(78). Июль 1985.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксола, 18.

Ответственный редактор В. Палли.

Подписано к печати 23.07.1985.

МВ 07068.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,67.

Учетно-издательских листов 7,09. Печатных листов 8,25.

Тираж 400.

Заказ № 710.

Цена I руб. 10 коп.

Типография ТГУ, СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксова, 14.

I руб. 10 коп.